

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA –
UFPR

Dissertação para
Defesa de Mestrado

Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono
obtidos por Polimerização Interfacial

Rodrigo Villegas Salvatierra (mestrando)
Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Marcela M. Oliveira

À minha estrela, Isabelle Cristina, dedico.

Agradecimentos

Ao Professor Aldo J. G. Zarbin por ter me acolhido no seu grupo de pesquisas e por todas as discussões científicas que me fizeram crescer bastante como químico nestes últimos dois anos. Agradeço também à Professora Marcela M. Oliveira, por ter me auxiliado nas etapas deste trabalho e pela paciência nas medidas de microscopia eletrônica.

Aos Professores Herbert Winnischofer e Márcio P. de Araújo pela participação na minha banca de qualificação e pelas contribuições importantes que deram ao trabalho.

Ao Professor Marcos Pimenta e ao Doutorando Luciano Moura pelas medidas de espectroscopia Raman na UFMG.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de MEV e MET.

Aos Professores do Departamento de Química da UFPR que sempre se mostraram bastante dispostos a auxiliar minhas dúvidas.

Aos funcionários do Departamento de Química por todo o auxílio fornecido

Aos integrantes do Grupo de Química Ambiental e TECNOTRATER pela convivência alegre no laboratório.

Aos integrantes do Grupo de Química de Materiais pelo ambiente de trabalho. Em especial, à amizade dos amigos Salsicha, Mascote e Elias Maluco que me ajudaram a me situar no Grupo e por todas as discussões científicas e não-científicas.

À Doutora Eryza, por toda ajuda nos pequenos detalhes de síntese que acompanharam meu trabalho.

Aos meus amigos do IQ-USP que ficaram longe, lá em São Paulo.

Aos meus pais, Ramiro e Nanci. De certa forma, sempre estiveram comigo, desde o primeiro dia que entrei em uma escola até o dia em que sai da graduação.

Aos meus irmãos, Fernanda e Eduardo, pela eterna companhia, mesmo distantes.

Aos meus avós, Benedita, Juan, Francisco e Constância. Aos meus tios Adelmo e “Rôsse”. Em especial, às minhas três tias M, Maria de Fátima, Miriam e Marlene, que sempre me incentivaram de várias formas e também são responsáveis pelos rumos que tomei.

À Edicéia dos Santos, de forma mais do que especial, devido à paciência e compreensão por ter me ouvido diversas vezes sobre meu trabalho, por ter ouvido minhas queixas e reclamações, por ter entendido minhas ausências e, principalmente por estar ao meu lado. Devo a ela a realização deste trabalho. O elefante voa azul.

À minha pequena Pipoca, que sempre teve um sorriso ou uma brincadeira pronta para me alegrar quando “os pontos fugiam da reta”.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A todos os meus mestres.

Ao povo brasileiro, que torna a realidade das universidades públicas possível.

A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente neste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xiv
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi

1. Introdução.....1

1.1. Polímeros Condutores.....	1
1.1.1. Modelo de condutividade nos polímeros condutores.....	3
1.1.2. Polianilina	7
1.1.3. Pôlarons e bipôlarons na polianilina.....	9
1.1.4. Organização da polianilina.....	11
1.1.5. Processabilidade.....	13
1.1.6. Métodos de síntese.....	14
1.1.7. Nucleação e crescimento da polianilina.....	18
1.1.8. Nanoestruturas.....	19
1.1.9. Aplicações.....	21
1.2. Nanotubos de Carbono.....	23
1.2.1. Estrutura dos NTC.....	23
1.2.2. Propriedades Elétricas.....	25
1.2.3. Propriedades Mecânicas.....	28
1.2.4. Propriedades térmicas.....	30
1.2.5. Métodos de síntese.....	30
1.2.6. Processamento.....	33
1.2.7. Aplicações.....	34
1.3. Nanocompósitos entre Polianilina e Nanotubos de Carbono.....	35
1.3.1. Aplicações dos nanocompósitos PAni/NTC.....	36
1.4. A Interface Líquido-Líquido: Propriedades e Aplicações.....	40

2. Objetivos.....	43
3. Experimental.....	44
3.1. Síntese dos NTC	44
3.2. Tratamento Químico dos NTC.....	44
3.3. Síntese dos Nanocompósitos Polianilina/NTC.....	45
3.4. Técnicas de caracterização.....	48
4. Resultados e Discussão.....	51
4.1. Tratamento Químico dos NTC.....	51
4.1.1. Difração de raios X.....	51
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão.....	53
4.1.3. Espectroscopia Raman.....	55
4.1.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS).....	57
4.1.5. Análise termogravimétrica.....	58
4.2. Nanocompósitos Polianilina/NTC.....	60
4.2.1. Síntese.....	60
4.2.2. Espectroscopia Raman.....	62
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	71
4.2.4. Espectroscopia UV-Vis.....	76
4.2.5. Difração de raios X.....	78
4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão.....	82
4.2.7. Análise termogravimétrica.....	91
4.2.8. Voltametria cíclica.....	93
4.2.9. Resistividade DC.....	98
4.2.10. Modelo de interação PANi/NTC.....	99
4.2.11. Modelo de formação do filme auto-montável.....	100
5. Conclusões.....	105
6. Etapas Futuras.....	107

7. Referências Bibliográficas.....108

Anexo I - Atribuição dos planos e distâncias encontrados no difratograma dos NTC.....123

Anexo II - Tabela de atribuição de bandas para espectros Raman e infravermelho.....124

Anexo III - Espectros de FTIR-ATR.....127

Anexo IV - Deconvolução dos difratogramas dos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:4.....128

Anexo V – Atividades desenvolvidas no mestrado.....129

Lista de Abreviaturas

$\Delta\epsilon_{\text{pol}}$ – variação de potencial de ionização no pôlaron

$\Delta\epsilon_{\text{bip}}$ - variação de potencial de ionização no bipôlaron

ATR – *Attenuated total reflectance* (refletância total atenuada)

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CVD – *Chemical Vapor Deposition* (Deposição química a vapor)

CSA / HCSA – Ácido canforsulfônico

FTIR – *Fourier transformed Infrared* (espectroscopia no infravermelho)

FTO – *fluorine tin oxide* (eletrodo transparente a base de óxido de estanho dopado com flúor)

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

NTC – Nanotubos de Carbono

PAni - Polianilina

PSA – Persulfato de amônio

STM – *Scanning tunneling microscopy* (microscopia de varredura por tunelamento)

TFA – Ácido trifluoroacético

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia fotoeletrônica de raios X)

TGA – *Thermogravimetric analysis* (Análise termogravimétrica)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas de alguns dos principais polímeros conjugados condutores.....	2
Figura 2. Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	4
Figura 3. (A) Esquema de ionização em uma molécula orgânica; (B) modelo de bandas para polímeros condutores submetidos ao processo de dopagem (dopagem do tipo <i>p</i>); (C) modelo de orbitais moleculares para uma molécula ionizada.....	5
Figura 4. Estrutura de bandas de um pôlaron (esquerda) e bipôlaron (direita). $\Delta\epsilon$ é a variação no potencial de ionização devido à dopagem.....	6
Figura 5. Unidade de repetição da polianilina na forma de bases (à esquerda). Estrutura dos sais e bases e os processos de transformação entre os mesmos.....	8
Figura 6. Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação (1.0 mol.L ⁻¹ HCl, 50 mV.s ⁻¹). ^[16]	9
Figura 7. Esquema de protonação ácida da polianilina. (A ⁻ identifica ânions).....	10
Figura 8. Esquema representando o caráter heterogêneo da polianilina, apresentando regiões ordenadas cristalinas em meio à região isolante desordenada. ^[7]	11
Figura 9. (A) Esquema da dopagem secundária mostrando as mudanças na condutividade em relação ao aumento de proporção do <i>m</i> -cresol (dopante secundário); ^[25] (B) modelo de estrutura de bandas para a polianilina com dopagem secundária, relacionada às observações verificadas nos espectros UV-VIs. ^[28]	12
Figura 10. Estrutura das celas unitárias ES-I e ES-II (grupo espacial P2 ₁ 22 ₁) com os valores de <i>a</i> e <i>b</i> para polianilina dopada com HCl. ϕ_s representa o ângulo de torção entre anéis adjacentes na cadeia. ^[8, 31]	14
Figura 11. Esquema de polimerização oxidativa da anilina.....	17
Figura 12. Esquema da evolução do crescimento da polianilina durante a síntese convencional, explorada por MET. (A) nanofibras são produzidas nos primeiros estágios; (B) e (C), crescimento e aglomeração ao redor das fibras. ^[8]	18
Figura 13. Imagens de MET de dois nanocompósitos. À esquerda, nanopartículas de magnetita envoltas em uma camada de polianilina. ⁶⁰ À direita, mesma estrutura com nanopartículas de prata. ^[52, 63]	22

Figura 14. (A) Esquema de formação dos NTC a partir da folha de grafeno; (B) e (C), imagens de TEM de NTC de múltiplas camadas e um NTC múltiplas camadas juntamente com um NTC de única camada (indicado por seta), respectivamente. ^[69]	24
Figura 15. Esquerda: esquema mostrando a folha de grafeno e possíveis quiralidades dos NTC. Direita: as formas que uma folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo. Vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são necessários para determinar a direção de enrolamento, expresso pelo vetor \mathbf{C}_n	25
Figura 16. Superior: imagens de STM de dois nanotubos de única camada <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . Inferior: Diagrama de densidade de estados eletrônicos (DOS) para NTC <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> que apresentam, respectivamente, propriedades metálica e semicondutora. Os índices referem-se à quiralidade do tubo. ^[75]	26
Figura 17. Esquerda: NTC de tripla camada mensurável, (6,4)@(12,8)@(18,12). Direita: incomensurável, (6,4)@(10,10)@(17,13).....	27
Figura 18. (A) imagem de MET em alta resolução da extremidade de um NTC de múltiplas camadas; na parte superior, modelo da ponta, exibindo a posição de cinco anéis pentagonais (círculos) que permitiriam o fechamento da rede hexagonal; (B) esquema e imagens de NTC de múltiplas camadas (à direita) onde as camadas mais internas são puxadas por um nanomanipulador (esquerda).....	29
Figura 19. Esquema do método CVD (<i>Chemical Vapor Deposition</i>).....	31
Figura 20. (A) Esquema de crescimento de nanotubos em nanopartícula metálica, acompanhada pelas imagens de MET; (B) modelo de crescimento de NTC pelo CVD gasoso.....	32
Figura 21. Filmes de NTC com transmitância de 75 e 92% em 550 nm, acompanhado da imagem de MEV do filme com 92% transmitância. ^[101]	34
Figura 22. Esquema de nanocompósito NTC/Polianilina e sua aplicação como capacitor. ^[106]	37
Figura 23. Nanocompósito PANi/NTC na forma de filme (sobre moeda), apresentando a sua resistência de folha e transmitância. Filmes foram obtidos pela técnica de inkjet. ^[117]	38
Figura 24. Esquema de célula fotovoltaica e detalhe da heterojunção polímero/NTC, no qual buracos são transportados pelo polímero e elétrons pelo NTC.....	39

Figura 25. Esquerda: esquema do ângulo de contato (θ_{ow}) entre as fases por uma partícula sólida. γ_{ow} , γ_{sw} e γ_{so} referem-se às energias interfaciais óleo-água, sólido-água e sólido-óleo, respectivamente; direita: energia de estabilização (em relação à kT) em função do ângulo de contato de partícula de sílica em água/tolueno. ^[125]	41
Figura 26. Esquerda: nanopartículas de ouro na interface água-tolueno, funcionalizadas com o ligante 2,29-ditiobis[1-(2-bromo-2-metilpropioniloxi)etano] (DTBE); meio: Filme de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ ; direita: imagem de MET das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ obtidas diretamente da interface. ^[127]	41
Figura 27. Esquema de formação de um fio de um nanocompósito Nylon/NTC a partir de um filme formado na interface. ^[130]	42
Figura 28. Esquema do forno tubular de duas regiões utilizado na síntese CVD dos NTC	44
Figura 29. Representação dos procedimentos de retirada dos filmes da interface e deposição em substratos	48
Figura 30. Superior: difratograma de raios X dos NTC <i>pristine</i> (não tratados) contendo a identificação dos picos; inferior: comparação entre os difratogramas dos NTC tratados e <i>pristine</i> . (não tratados)	52
Figura 31. Imagens de MEV: NTC não tratados (superior) e tratados (inferior).	53
Figura 32. Imagens de MET dos NTC obtidos pelo método CVD	54
Figura 33. Espectros Raman ($\lambda = 632.8$ nm) dos NTC <i>pristine</i> (não tratados) e tratados.	56
Figura 34. Espectros de fotoelétrons (C 1s) dos NTC <i>pristine</i> (gráfico superior) e tratados (gráfico inferior), corrigidos por linha base. Deconvolução dos espectros em curvas lorentzianas apresentam as diferentes espécies de carbono nas amostras	58
Figura 35. Curvas de perda de massa dos NTC por análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura	59
Figura 36. Fotografias de béquer com filme de nanocompósito NTC-Polianilina localizado na interface água-tolueno.	60
Figura 37. Fotografia dos filmes dos nanocompósitos depositados sobre substratos circulares de vidro. Amostras 1:100, 1:32, 1:16, 1:8 e 1:4 são apresentadas da esquerda para direita	62
Figura 38. Espectros Raman ($\lambda = 514,3$ nm) dos filmes de polianilina, NTC e nanocompósitos. Detalhe mostra a posição da banda de deformação C-H	64

Figura 39. Espectros dos nanocompósitos PAni/NTC na linha de excitação vermelha (632,8 nm). Detalhe mostra a posição da banda de deformação C-H.....	67
Figura 40. Esquema de formação da estrutura reticulada da polianilina na forma de estruturas do tipo fenazina.....	68
Figura 41. Espectros Raman ($\lambda=647,1$ nm) da PAni pura e do nanocompósito 1:4 obtidos após aproximadamente 5 minutos de irradiação com laser a 0,23 mW.	69
Figura 42. Espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência (linha vermelha). * indica banda do grupo sulfato.	70
Figura 43. Esquema representando estruturas de cadeias de polianilina com diferentes ângulos de torção. Cadeias mais planares são representadas na parte superior.....	71
Figura 44. Espectros no infravermelho no modo transmissão. Bandas de estiramento quinóide e benzenóide identificadas por B e Q, respectivamente.....	72
Figura 45. Espectros de ATR dos filmes depositados em ZnSe. Espectro corrigidos por linha base e normalizados. Linhas pontilhadas indicam posição das bandas do polímero puro. Em vermelho, posição da banda para o nanocompósito 1:4.....	74
Figura 46. Espectros UV-Vis dos filmes dos nanocompósitos, NTC e polianilina.....	76
Figura 47. Espectros de absorção em eV. À direita, modelos de bandas para atribuição e alteração das bandas nos nanocompósitos.....	77
Figura 48. Esquerda: Difratomogramas da polianilina obtida da dispersão aquosa (em pó) e da polianilina obtida na interface (filme). * marcam picos do porta amostra. Direita: esquema da célula unitária da polianilina dopada (pseudoortorrômbica). Contra-íon representado pela esfera.....	79
Figura 49. Difratomogramas de raios X normalizados dos NTC, polianilina e nanocompósitos. * indicam picos do porta-amostra.....	80
Figura 50. Difratomogramas dos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:4 juntamente com a deconvolução dos picos (110) e (002). Os demais picos foram excluídos de modo a facilitar a visualização do aumento de intensidade do pico (110).....	81
Figura 51. Imagem de duas camadas de filme da amostra 1:100.....	82
Figura 52. Imagem de monocamada da amostra 1:16 mostrando o limite do filme e a superfície do vidro.....	82

Figura 53. Imagens de MEV de monocamadas dos filmes dos nanocompósitos 1:100 e 1:32 e do filme de PANi pura. Nos detalhes, imagens com maior magnificação.....	84
Figura 54. Imagens de MEV de monocamadas dos filmes dos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:5. Nos detalhes, imagens com maior magnificação.....	85
Figura 55. Imagens de MEV do material da dispersão da síntese 1:100 (com agitação), material da síntese de PANi sem agitação e material coletado das paredes do balão da síntese 1:16 sem agitação.....	86
Figura 56. Imagens de MET da estrutura fibrilar da polianilina.....	88
Figura 57. Imagens de MET do nanocompósito 1:100 com NTC parcialmente recoberto por polianilina (indicado por seta).....	89
Figura 58. Imagens de MET da amostra 1:32, mostrando NTC com preenchimento metálico (cor mais escura na imagem) recobertos com polímero de estrutura fibrilar. Abaixo, imagens em maior resolução.....	90
Figura 59. Curvas termogravimétricas da polianilina e dos nanocompósitos e primeira derivada da curva (linha azul)....	92
Figura 60. Voltamogramas cíclicos da polianilina e nanocompósitos, coletados em H_2SO_4 , $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . Na parte inferior, voltamograma do filme dos NTC.....	94
Figura 61. Densidade de corrente normalizada em relação à corrente do pico A.....	96
Figura 62. Diagrama de energia para a estrutura de bandas da PANi e NTC, demonstrando o mecanismo de transferência de carga proposto.....	97
Figura 63. Parte Superior: Voltamogramas da polianilina pura e do nanocompósito 1:4 em 400 ciclos. Parte inferior: (Esquerda), Evolução da corrente do pico A em função do número de ciclos para polianilina e nanocompósito 1:4. (Direita), Densidade da corrente (%) em função dos ciclos a partir do máximo de corrente atingido. Velocidade de varredura foi 50 mV.s^{-1}	98
Figura 64. Gráfico de resistividade de folha dos filmes dos nanocompósitos.....	99
Figura 65. Esquema de interação NTC e polianilina.....	100
Figura 66. Esquerda: rendimento das sínteses mantendo a quantidade de anilina fixa e variando a quantidade de NTC; direita: rendimento das sínteses mantendo a quantidade de NTC fixa e variando a quantidade de anilina.....	101

Figura 67. Difrátograma dos NTC e NTC-pers (NTC em meio a PSA).....	102
Figura 68. Esquerda: interações de anilina com NTC: (1) complexo de transferência de carga, (2) atração eletrostática. Direita: interação polianilina com NTC por interações π - π	103
Figura 69. Esquema de formação do filme auto-montável de NTC e polianilina.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Agentes oxidantes mais utilizados na polimerização química da anilina.....	15
Tabela 2. Algumas nanoestruturas mais estudadas e as principais rotas de síntese para sua obtenção	20
Tabela 3. Algumas propriedades dos polímeros condutores (e polianilina) que se alteram mediante mudança de estado de oxidação (e pH) e suas potenciais aplicações.....	22
Tabela 4. Relação dos principais procedimentos para purificação de NTC e suas características. ⁹²	33
Tabela 5. Algumas aplicações com base nas propriedades dos nanotubos.....	35
Tabela 6. Condições experimentais para as sínteses de nanocompósitos. O tempo de reação foi de 22h. O volume da fase orgânica foi de 20 mL e da fase aquosa 30 mL (solução H ₂ SO ₄ 1M).....	46
Tabela 7. Distâncias entre os planos encontrados nos difratogramas da polianilina pura e dos nanocompósitos comparados com valores encontrados na literatura.($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). ^[29]	80
Tabela 8. Proporção em massa de NTC nos nanocompósitos.....	93

Resumo

Este trabalho consiste na síntese e caracterização de nanocompósitos entre nanotubos de carbono (NTC) de múltiplas camadas e a polianilina na sua forma dopada. Os NTC foram sintetizados (método CVD) com base em rota desenvolvida no Grupo de Química de Materiais da UFPR. O diferencial deste trabalho foi a forma da síntese dos nanocompósitos: a polimerização *in situ* da anilina em um sistema bifásico (água/tolueno), contendo NTC dispersos na fase orgânica, sob agitação. A partir desta rota, foram obtidos filmes auto-montáveis de nanocompósitos localizados exatamente na interface do sistema bifásico. Estes filmes apresentaram-se extremamente estáveis e podem ser facilmente removidos da interface e depositados em substratos, onde apresentam elevada transparência. A partir do controle da quantidade de monômero e condições de síntese, elevadas concentrações de NTC (aproximadamente 60% em massa) puderam ser obtidas nos nanocompósitos. Materiais envolvendo NTC e PANI apresentam dificuldade no seu processamento em filmes. Portanto, esta rota representa um método que reúne síntese e processamento em uma única etapa.

Os filmes dos nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopias Raman, FTIR e UV-Vis, voltametria cíclica, difração de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão e medidas de condutividade. Os nanocompósitos mostraram propriedades únicas decorrentes da interação dos componentes. A partir do estudo de microscopias, verificou-se que a morfologia destes filmes é composta de uma mistura de NTC encapados por polímero e nanofibras de polianilina, cuja proporção é controlada pelas condições de síntese. As demais técnicas demonstraram que os NTC e a polianilina possuem forte interação π - π , pela qual ocorre transferência de carga da polianilina para o NTC. Além disso, a formação de filmes de NTC/polianilina dopada permitiu estudar e explicar uma discrepância dos dados de Raman e FTIR, normalmente apresentada e não discutida na literatura para estes sistemas. A partir destas técnicas, foi possível verificar que o crescimento do polímero sobre os NTC induz a formação de cadeias mais planares, estabilizando a forma dopada da polianilina com estrutura polarônica. Esta estabilização foi correlacionada com o afastamento dos pares redox característicos da polianilina, como visto pela voltametria cíclica, e com as propriedades óticas e organização do material.

A formação de um filme auto-montável foi explicada com base no modelo das emulsões de Pickering, no qual a síntese *in situ* dos nanocompósitos estabiliza a elevada tensão interfacial água-tolueno, permitindo a formação dos filmes.

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of nanocomposites between multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and doped polyaniline. The MWCNT were synthesized (CVD method) through a route developed in the Materials Chemistry Group at UFPR. The differential of this work was the synthetic method to nanocomposites: the *in situ* polymerization of aniline in a two-phase system (water/toluene), with dispersed MWCNT in the organic phase, under stirring. Self-assembled films of nanocomposites were obtained, located exactly at the two-phase interface. These films have high stability and can be easily removed from interface and deposited on substrates, showing high transparency. Controlling the amount of monomer and synthesis condition, high MWCNT concentrations (approximately 60%) were obtained in the nanocomposites. These materials containing both MWCNT and polyaniline are difficult to process in transparent films. Therefore this new route presents a method that gather synthesis and processing in one single step.

The nanocomposites films were characterized by Raman, FTIR and UV-Vis spectroscopy, cyclic voltammetry, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy and conductivities measurements. The nanocomposites show unique properties that arise from interactions from the components. The SEM and TEM images indicate that the films are formed by a mixture of polyaniline capped MWCNT and polyaniline fibers, and the proportion is governed by the synthesis conditions. Further techniques showed that MWCNT and polyaniline possess strong π - π interactions, in which charge transfer occur from the polymer to MWCNT. Besides, the formation of a film of polyaniline/MWCNT nanocomposite allowed to study and explains a discrepancy between Raman and FTIR data, normally presented in literature but not discussed. These techniques showed that polyaniline grown on the nanotubes walls has more planar chains, stabilizing the doped form of polyaniline with polaronic structure. This stabilization was correlated with larger separation between the typical redox pairs of the polyaniline, as seen by the cyclic voltammetry, with optical properties and material organization.

The formation of self-assembled films was explained based on Pickering emulsions, where *in situ* synthesis of nanocomposites stabilizes the high interfacial tension water-toluene, allowing the formation of films.

1. Introdução

O termo material pode ser amplamente descrito como qualquer matéria ou dispositivo que pode ser utilizado para atender uma demanda atual ou futura.^[1] O modo de vida do século XXI e a evolução do modelo de consumo são dependentes de uma variedade incrível de materiais avançados, não somente devido ao crescente consumo por novos produtos e serviços, como pelo atendimento de padrões de qualidade cada vez mais específicos devido às questões ambientais, sustentabilidade e melhorias na condição de vida humana.^[2]

Tais demandas exigem um volume de criatividade e conhecimento que veio a se manifestar nas últimas décadas - entre outras formas - como a nanociência e a nanotecnologia. Estudos na escala nanométrica abrem perspectivas de diversos novos materiais, justificando os grandes recursos investidos e a forma como vem sendo explorada. A nanotecnologia e a nanociência consistem no desenvolvimento e aplicação de estruturas menores que 100 nm, utilizando métodos físicos e químicos.^[3] Tais nanoestruturas são interessantes visto que suas propriedades podem diferir daquelas encontradas no material massivo (“*bulk*”), muitas vezes apresentando propriedades físicas superiores. O processamento de tais materiais como filmes muitas vezes é necessário para torná-los funcionais, sendo uma etapa crucial para aplicação em dispositivos.

O presente trabalho está focado na obtenção de um novo material compósito a partir de duas classes de materiais descobertos há menos de quatro décadas: os nanotubos de carbono e os polímeros condutores.

1.1. Polímeros Condutores

Plásticos, em geral, são típicos polímeros orgânicos compostos por macromoléculas, sendo compostas por ligações σ – ligações fixas - e π , relativamente localizadas, e são conhecidos por serem excelentes isolantes elétricos. O primeiro trabalho,^[4] em 1977, reportando um polímero com condutividade comparável à encontrada em metais (poliacetileno) foi interessante pelo tipo de material obtido e pelo mecanismo de condutividade. De maneira geral,^[5] obtém-se um aumento de condutividade em um

polímero conjugado intrinsecamente condutor (ICP – *Intrinsically Conducting Polymer*) através de um processo conhecido como dopagem, em analogia ao processo em cristais de silício.^[6] Este processo consiste, na realidade, em uma reação redox no polímero. A descoberta dos polímeros condutores (Prêmio Nobel de Química, 2000) abriu um campo extenso tanto para ciência básica como aplicada e se estabeleceu como um importante tema na área de materiais funcionais. As estruturas de alguns dos polímeros condutores em sua forma neutra são apresentadas na Figura 1. Importante observar que a dopagem é responsável por uma mudança brusca nos valores de condutividade, passando de valores típicos de isolantes (10^{-12} S.cm⁻¹) para valores próximos a semicondutores (1 S.cm⁻¹), embora existam trabalhos que reportam valores de condutividade próximos aos de metais como cobre.

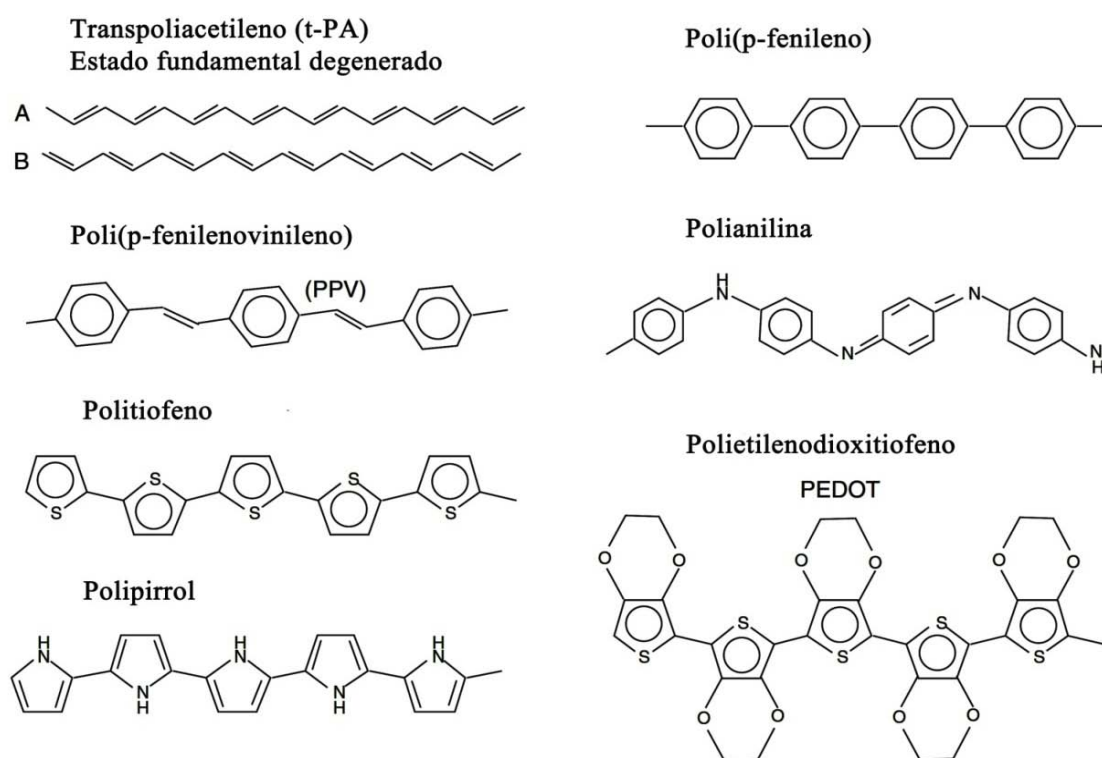


Figura 1. Estruturas de alguns dos principais polímeros conjugados condutores.

Polímeros intrinsecamente condutores são sistemas de cadeias conjugadas, isto é, alternância de ligações duplas e simples, cuja estrutura determina propriedades especiais, tais como baixos potenciais de ionização, elevadas afinidades eletrônicas e podem, inclusive, determinar suas propriedades mecânicas.^[7] Elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados das cadeias para formar o íon polimérico (forma

condutora do polímero) via reação redox (dopagem) sem afetar a estrutura de ligações que mantém o polímero.

Importante observar que o termo “polímero condutor” - como será utilizado neste trabalho - ainda é bastante utilizado devido a esta mudança de condutividade que se observa na dopagem de estruturas conjugadas, embora o termo “polímero conjugado dopado” seja mais adequado. A razão disso é que polímeros conjugados também podem apresentar altos valores de condutividade sem a necessidade de dopagem como, por exemplo, polímeros que possuem naturalmente pequeno valor de *band gap*,^[8] que podem ser obtidos mediante a inclusão de estruturas que conferem conjugação π adicional ou estratégias sintéticas que diminuem efeitos estéricos nas cadeias.^[9]

A dopagem dos polímeros condutores difere em outras formas do sentido tradicional em semicondutores, uma vez que o processo de adicionar elétrons ou removê-los é acompanhado pela incorporação de contra-íons, como cátions para dopagem tipo-*p* (remoção de elétrons da cadeia) ou ânions para dopagem tipo-*n* (adição de elétrons na cadeia). Outra diferença notável é que a dopagem em um polímero condutor é um processo reversível e o grau de dopagem é elevado (aproximadamente 50%) em comparação à dopagem de semicondutores (aproximadamente 1%), significando uma elevada densidade eletrônica, porém com baixa mobilidade devido à baixa cristalinidade do material.^[8]

1.1.1. Modelo de condutividade nos polímeros condutores

A estrutura eletrônica determina as propriedades eletrônicas do material. Em materiais no estado sólido, o modelo de bandas eletrônicas é o mais adequado. A mecânica quântica prediz que os níveis eletrônicos de um átomo ou de uma molécula são quantizados. Em um cristal ou quando os átomos estão muito próximos uns aos outros, os níveis de energia formam bandas. Os níveis eletrônicos mais altamente ocupados na molécula (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) compõem a banda de valência (BV) no sólido enquanto os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbitals*) compõem a banda de condução (BC). As propriedades elétricas dos materiais são definidas pela forma como estas bandas são ocupadas, conforme esquema na Figura 2. Se um baixo valor de energia (*band gap*) separa a BV da BC,

excitação térmica pode promover elétrons para a BC, dando origem à condutividade em semicondutores. Quando o valor do *gap* é muito grande, a excitação térmica não é suficiente e os materiais não conduzem eletricidade e são isolantes. Nos condutores, como é o caso dos metais, há preenchimento da banda de condução e os materiais exibem alta condutividade.

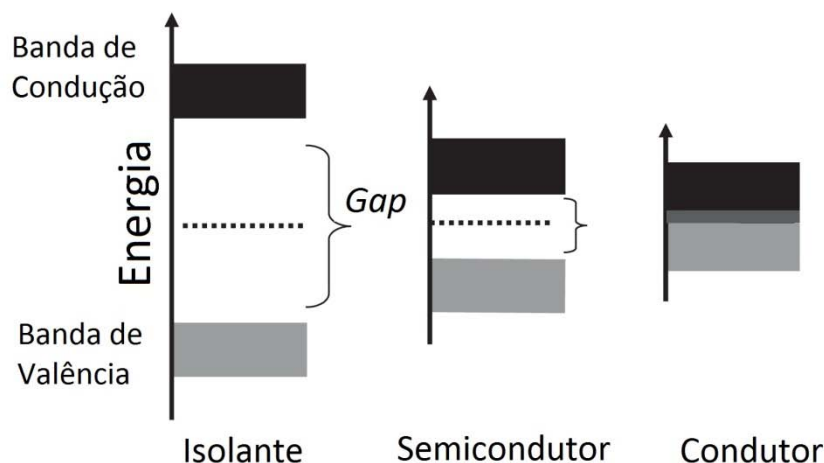


Figura 2. Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

A condutividade de polímeros condutores ativada mediante a dopagem não pode ser explicada da mesma forma que em um semicondutor, isto é, com base no transporte de elétrons e buracos. Entidades como sólitons, pôlarons e bipôlarons são propostas para interpretar a condutividade destes materiais e sua alteração (transição isolante – metal) quando são sujeitos ao processo de dopagem. O modelo também serve para explicar o caráter eletrocromico manifestado por esta classe de materiais.^[10] Tais portadores de carga (sólitons, pôlarons e bipôlarons) são adequados uma vez que a criação de cargas na cadeia polimérica é relacionada de forma intrínseca a uma distorção reticular (relaxação) do polímero ao redor da carga (acoplamento elétron-fônon).^[11] O efeito da dopagem é explicado a seguir.

Pode-se explicar a mudança de condutividade com base no processo de ionização de uma molécula. Em moléculas orgânicas, a geometria do estado ionizado difere da do estado fundamental (Figura 3-A). Assim, uma transição vertical* de um estado fundamental para um estado ionizado (E_{IP}) pode vir acompanhada de uma relaxação da

* Uma transição vertical ocorre de acordo com o princípio de Franck-Condon, no qual uma transição eletrônica ocorre sem mudança na posição dos núcleos na molécula e no seu ambiente.

geometria (E_{rel}), refletindo em um ganho de energia. Esta relaxação compreende mudanças de ângulos e distâncias de ligação. ^[12] De forma equivalente, essa situação pode ser vista da seguinte forma: a geometria do estado fundamental é distorcida de forma a adotar a geometria de equilíbrio do estado ionizado (E_{dis}) ocorrendo, então, uma ionização com menor energia (E_{IP-d}).

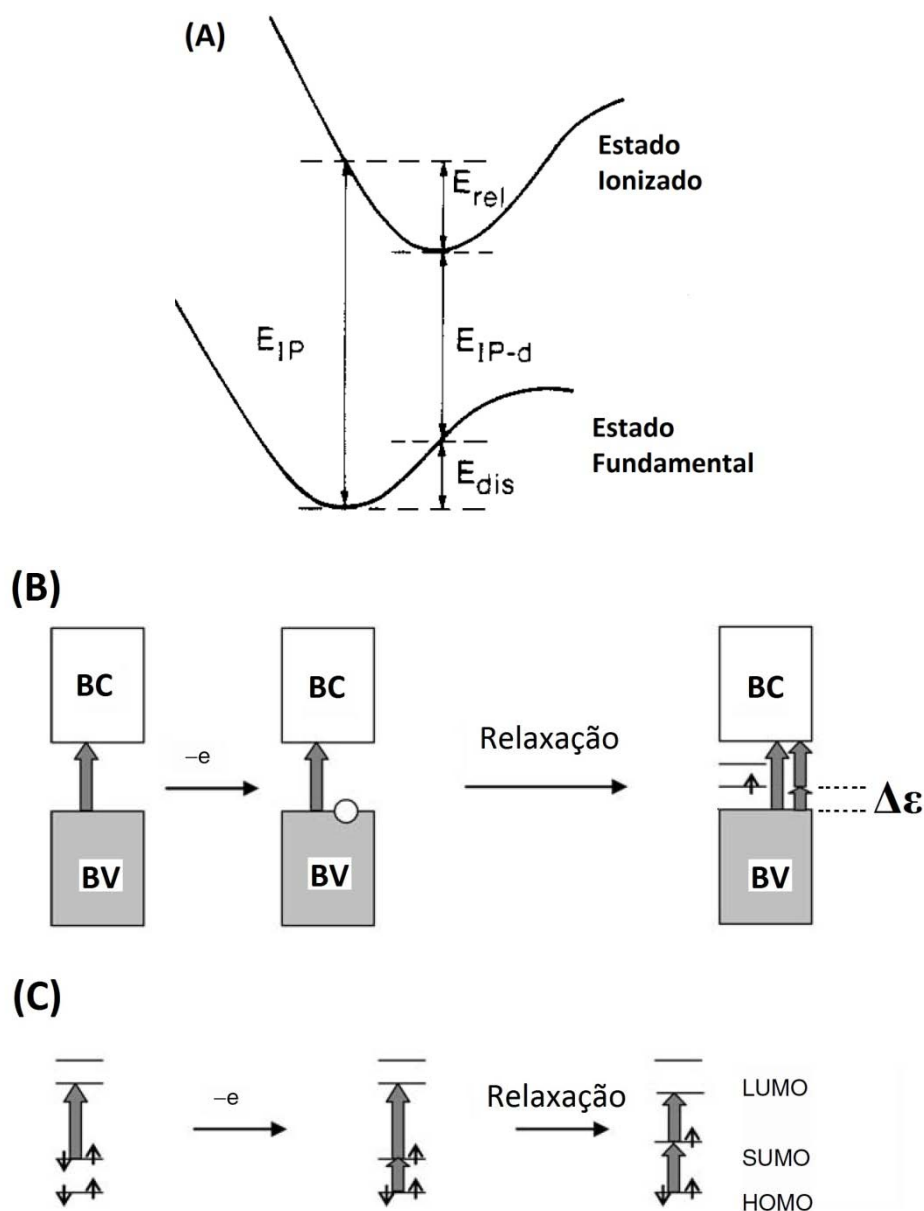


Figura 3. (A) Esquema de ionização em uma molécula orgânica; (B) modelo de bandas para polímeros condutores submetidos ao processo de dopagem (dopagem do tipo p); (C) modelo de orbitais moleculares para uma molécula ionizada.

Já no caso de um polímero condutor, a retirada de elétrons (formação de buracos) da camada de valência (Figura 3-B) – provocados, por exemplo, pela oxidação das cadeias no

processo de dopagem - leva a uma redução $\Delta\epsilon$ do *gap* do polímero condutor (onde $\Delta\epsilon = E_{IP} - E_{IP-d}$), através do aparecimento de novos estados dentro do *gap*. No espectro de absorção de polímeros condutores dopados, novas transições (e cores) são verificadas, correspondendo a estes novos estados. Igualmente ao caso das moléculas, a geração de cargas no polímero leva a uma relaxação da geometria local das cadeias ao redor da carga, induzindo sua auto-localização e, conseqüentemente, estes novos estados eletrônicos, denominados estados polarônicos. Uma abordagem molecular também pode ser aplicada para explicar estes sistemas (Figura 3-C), uma vez que o comprimento de conjugação (quantas unidades participam da conjugação) em polímeros condutores são relativamente pequenos (5-20 unidades).^[8] Dentro de tal abordagem, novos estados associados a distorções da geometria são obtidos (SUMO – *Single unoccupied molecular orbital*).

Um pôlaron é um íon radical (spin $\frac{1}{2}$) associado com distorção reticular e presença de estados eletrônicos localizados.^[11, 13] A remoção de outro elétron da mesma cadeia polimérica no pôlaron dá origem ao bipôlaron (Figura 4), um dicátion sem spin, que ocorre quando o ganho de energia pela distorção reticular compensa a repulsão coulômbica das cargas de mesmo sinal. Sendo a distorção maior no bipôlaron, os estados são mais localizados (Figura 4). Por sua vez, um sólton é um portador de carga que ocorre em cadeias conjugadas com estado fundamental degenerado[‡], como o *trans*-poliacetileno (Figura 1). Um sólton pode ser considerado uma onda solitária que pode se propagar sem dissipação e podem ou não possuir carga ou spin.^[13]

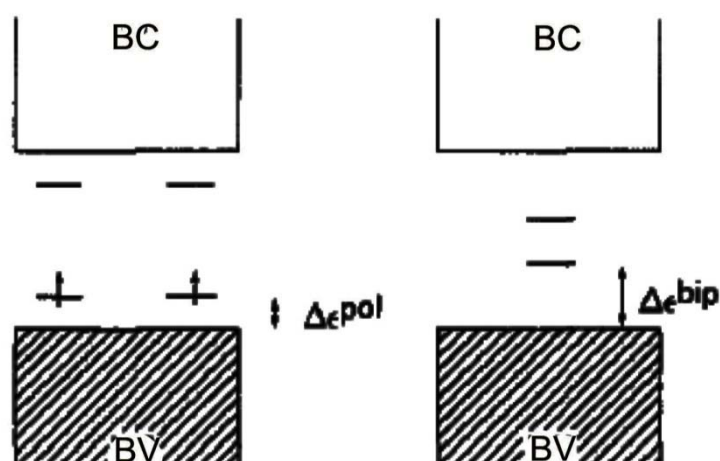


Figura 4. Estrutura de bandas de um pôlaron (esquerda) e bipôlaron (direita). $\Delta\epsilon$ é a variação no potencial de ionização devido à dopagem.

[‡] O estado fundamental do t-poliacetileno possui duas estruturas geométricas correspondendo exatamente ao mesmo total de energia. As duas diferem pelas posições das ligações duplas e simples.

A condutividade de um polímero conjugado dopado, portanto, depende do grau de dopagem. Outros fatores como estrutura do dopante, oxidante, concentração e outras variáveis nos métodos de síntese contribuem significativamente na conformação das cadeias, morfologia, cristalinidade e tamanho determinando, portanto, a condutividade, estabilidade do material, solubilidade, entre outras propriedades. Diversos polímeros condutores têm sido estudados apresentando diversas características e maior ou menor facilidade de síntese e processabilidade em dispositivos. Um dos materiais mais versáteis em termos de estudo, síntese e aplicações é a polianilina, cujas principais características são apresentadas a seguir.

1.1.2. Polianilina

A polianilina (PAni) foi o primeiro polímero condutor descoberto, porém como corante, primeiramente reportado em 1862, conhecido como *black aniline*.^[14] Nesta mesma época reportam-se estudos do eletrocromismo da polianilina mas, surpreendentemente, não foram efetuadas medidas de condutividade.^[15] Somente na década de 1980 suas propriedades elétricas foram estudadas.^[16] Inicialmente, a polianilina era somente utilizada como pó. Estudos posteriores permitiram solubilizá-la em diversos solventes levando a diversas aplicações como eliminação de carga eletrostática, coberturas anticorrosivas para ligas metálicas, eletrodos para displays emissores de luz, entre outros.^[8]

A polianilina apresenta diversas propriedades que a destacam entre os polímeros condutores. O monômero (anilina) é um material barato e sua polimerização é bastante simples, produzindo um material bastante estável e complexo. Além disso, diferentemente dos demais polímeros condutores, a polianilina é dopada através de protonação. As estruturas da polianilina são apresentadas na Figura 5.

A unidade de repetição é composta por uma porção que contém dois anéis aromáticos benzenóides (porção reduzida) e uma porção que possui um anel benzenóide e um quinóide (porção oxidada), nos quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é o responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação. A proporção das unidades reduzidas e oxidadas resulta em três estados de oxidação distintos claramente

pela voltametria cíclica e por suas propriedades eletrocromáticas (Figura 6);^[17] leucoesmeraldina (cor amarela), estado mais reduzido, esmeraldina (cor verde), estado intermediário e pernigranilina (cor violeta), estado mais oxidado. Todas as estruturas podem ser protonadas em maior ou menor grau, sendo chamadas de sais (e.g., sal leucoesmeraldina), enquanto que as formas não protonadas são chamadas de bases. A dopagem da polianilina pode ocorrer através de diversos ácidos através de uma reação redox interna, isto é, sem alteração no número de elétrons do polímero, apresentando a vantagem de ser reversivelmente desprotonada. Sais de metais de transição e agentes redutores fortes também podem ser utilizados como dopantes.^[8] A variação cromática no polímero, claramente observada durante a aquisição de um voltamograma cíclico (Figura 6 5), levou ao interesse de se estudar sua aplicação em displays e indicadores redox e de pH, entre outros.^[7]

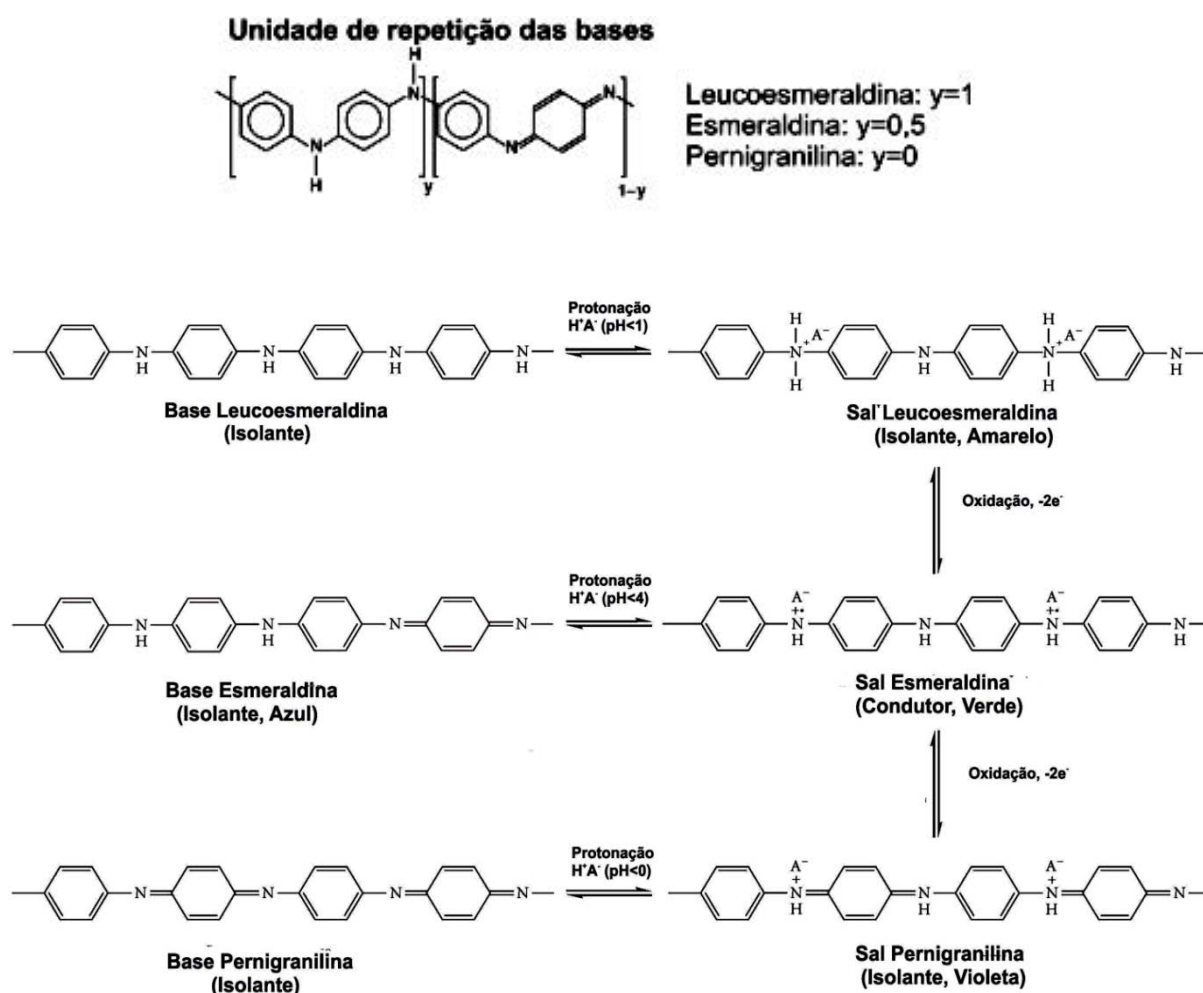


Figura 5. Unidade de repetição da polianilina na forma de bases (à esquerda). Estrutura dos sais e bases e os processos de transformação entre os mesmos.

Somente a protonação da base esmeraldina dá origem à forma condutora do polímero (Figura 7), o sal esmeraldina. A protonação promove um aumento da condutividade de aproximadamente $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ para valores maiores que 1 S.cm^{-1} , valor comparável ao encontrado em semicondutores. ^[18] Valores de 10^3 S.cm^{-1} foram obtidos através de polimerização em dispersão auto-estabilizada, mostrando o efeito das condições experimentais nas propriedades do material. ^[19]

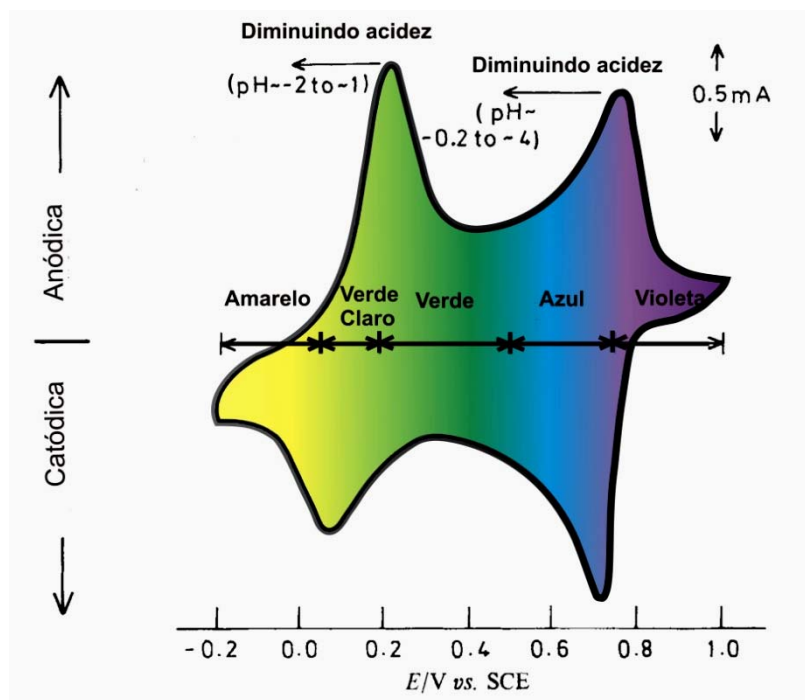


Figura 6. Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mV.s^{-1}).^[16]

1.1.3. Pôlarons e bipôlarons na polianilina

A protonação da base esmeraldina resulta em remoção parcial de elétrons das cadeias, formando uma extensa conjugação π no sal esmeraldina. Nitrogênios imina (nas porções oxidadas) são preferencialmente protonados resultando na formação inicial de bipôlarons - Forma bipolarônica, conforme verificados na Figura 7. Os bipôlarons então são convertidos e separados em dois pôlarons – Forma polarônica. ^[15, 20] Ambas as estruturas coexistem na polianilina; dados da literatura, tanto teóricos quanto experimentais, apresentam ainda novas discussões buscando determinar quais destes portadores são os responsáveis pelos valores de condutividade encontrados. Cálculos

teóricos demonstram que, energeticamente, o estado bipolarônico é favorável em relação ao estado polarônico.^[12] No entanto, diversos dados experimentais relacionam as elevadas condutividades encontradas da polianilina com o estado polarônico, no qual interações coulômbicas e organização do polímero podem atuar para sua estabilização e deslocalização (híbrido de ressonância – Figura 7).^[7, 21]

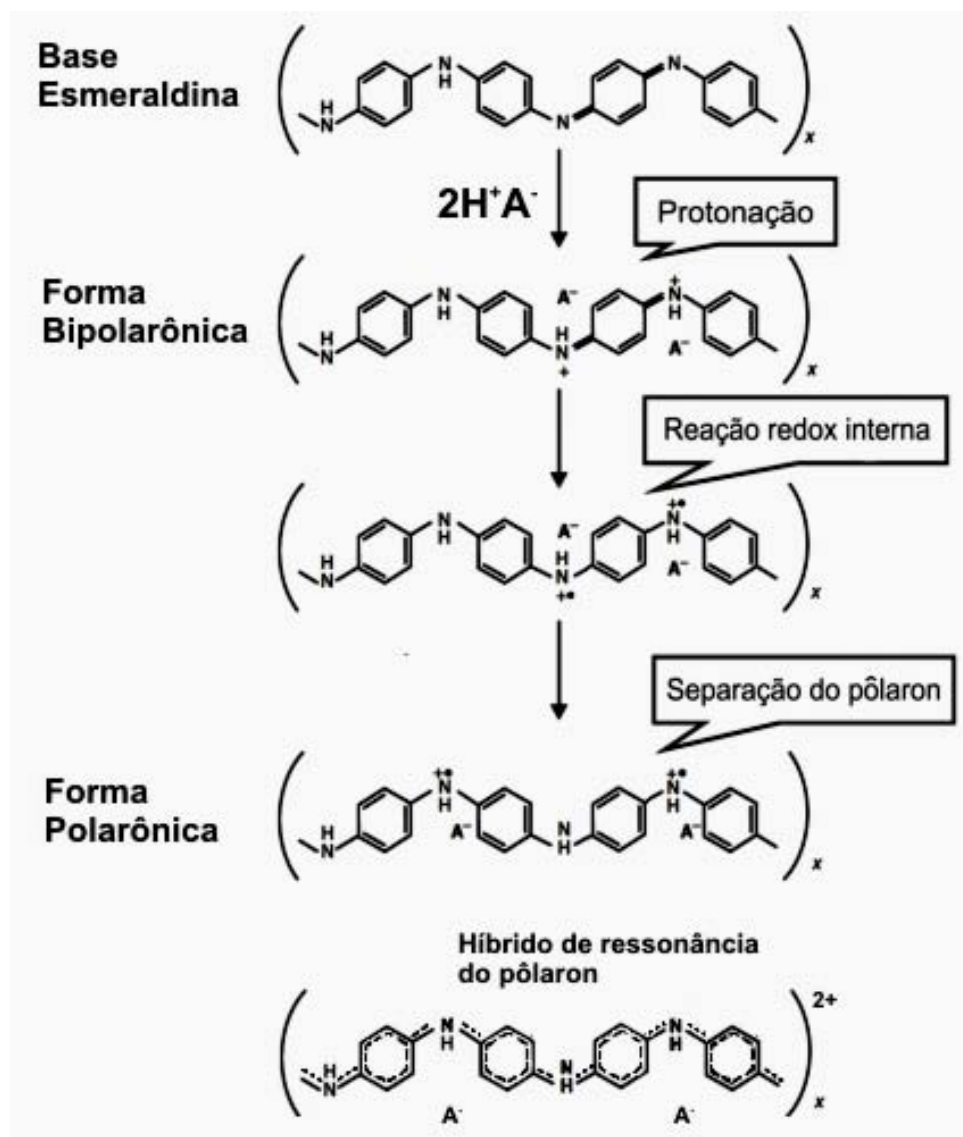


Figura 7. Esquema de protonação ácida da polianilina. (A^- identifica ânions).

A dopagem com diferentes ácidos inorgânicos resultou em diferentes valores de condutividade,^[22] bem como diferentes proporções de unidades reduzidas e oxidadas (e proporção pôlaron/bipôlaron), como avaliado por XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) e XANES (*X-ray absorption near-edge structure*), indicando que a formação de pôlarons e bipôlarons no polímero condutor de fato é resultado de um conjunto de fatores.^[23-24]

1.1.4. Organização da polianilina

Diversas outras propriedades como óticas e magnéticas mostraram dependência do grau de dopagem da base esmeraldina. Um aspecto interessante é que o estudo destas propriedades, através de diversas técnicas, apresenta a polianilina como um material heterogêneo, possuindo regiões altamente cristalinas condutoras e regiões amorfas isolantes, sendo a carga conduzida pelo polímero através do tunelamento dos portadores (pôlarons, bipôlarons) entre as regiões ordenadas, conforme esquematizado na Figura 8. [8] Dados de STM (*scanning tunneling microscopy*) utilizando a corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície de polianilina dopada permitiram visualizar a ocorrência destas “ilhas” metálicas,^[7] corroborando os dados de transporte de carga e relacionando as porções condutoras com regiões de cadeias altamente organizadas.^[19]

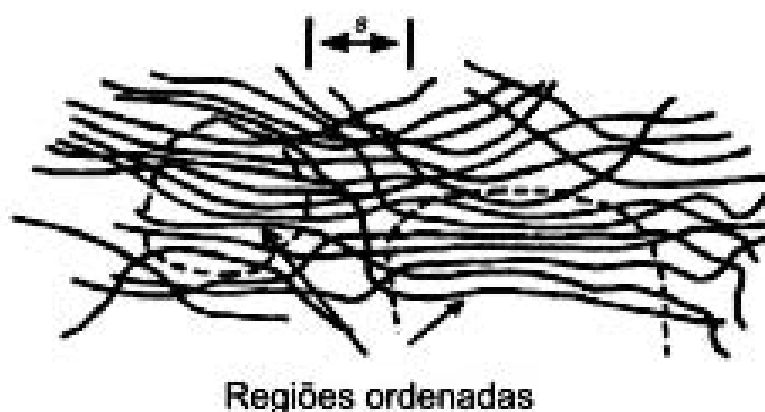


Figura 8. Esquema representando o caráter heterogêneo da polianilina, apresentando regiões ordenadas cristalinas em meio à região isolante desordenada.^[7]

Pós-tratamentos da polianilina foram empregados buscando melhorar sua organização e, conseqüentemente, sua condutividade. Em particular, a dopagem com ácido canforsulfônico (HCSA) em um solvente apropriado, o *m*-cresol, promoveu a formação de cadeias mais estendidas em um processo conhecido como dopagem secundária, ocasionando um salto de condutividade de duas ordens de grandeza em relação à polianilina com dopagem primária, isto é, somente com ácido (esquema na Figura 9-A).^[25] A formação de cadeias mais estendidas ocasiona um aumento na extensão da conjugação π , reduzindo a presença de pôlarons localizados e promovendo o aumento de pôlarons deslocalizados alterando, portanto, a estrutura de bandas do polímero (Figura 9-B). Estas

alterações são expressas claramente nas mudanças observadas nos espectros UV-Vis, Raman e difração de raios X da polianilina com dopagem secundária. [25-28]

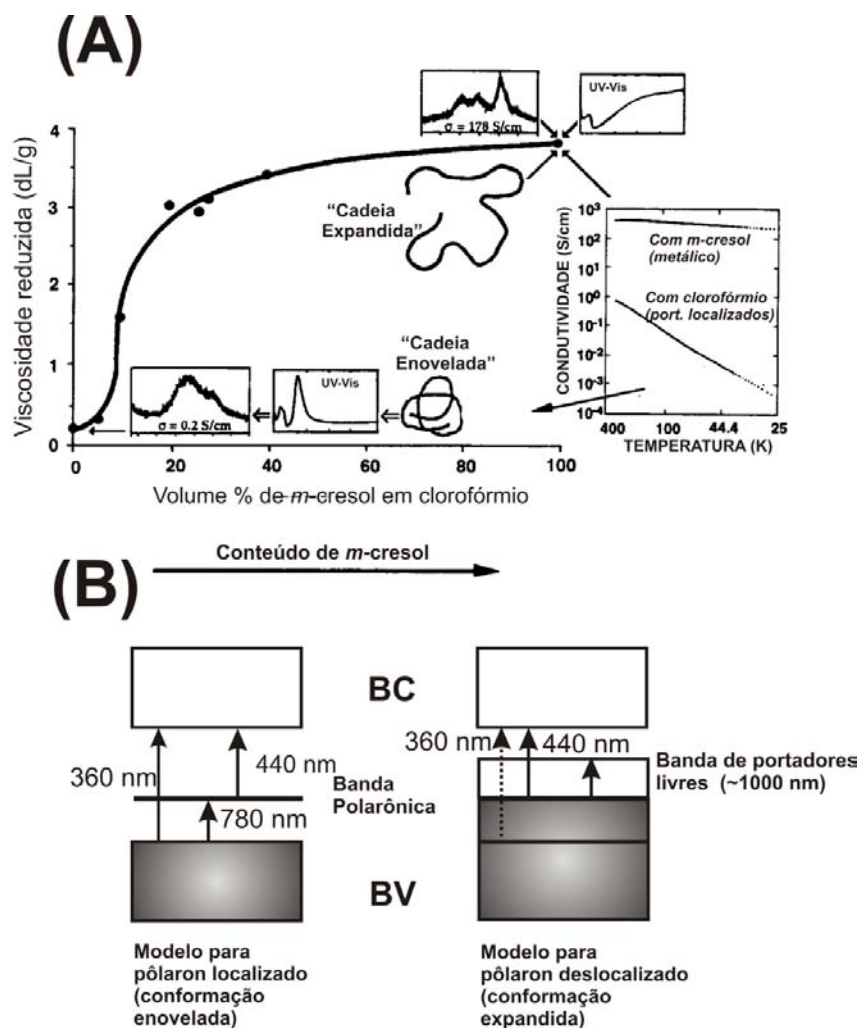


Figura 9. (A) Esquema da dopagem secundária mostrando as mudanças na condutividade em relação ao aumento de proporção do *m*-cresol (dopante secundário); [25] (B) modelo de estrutura de bandas para a polianilina com dopagem secundária, relacionada às observações verificadas nos espectros UV-VIs. [28]

Diversos outros dopantes podem conferir diferentes funcionalidades à polianilina. [29] Incorporação de enzimas, dopantes quirais, óxidos inorgânicos (WO₃) e complexos de ferro (azul da Prússia) foram obtidos e mostraram grande eficácia na formação de sensores, separação de drogas quirais e eletrocatalisadores. [7, 30] No entanto, uma característica de tais dispositivos é que normalmente empregam métodos eletroquímicos (eletropolimerização) para obtenção de filmes. Apesar da elevada reprodutibilidade na síntese eletroquímica, os filmes formados são limitados ao estudo em pequena escala. Por sua vez, polimerização oxidativa da polianilina (e de compósitos) tem

uma limitação relacionada à formação de filmes, necessitando de muitas etapas adicionais.^[30]

1.1.5. Processabilidade

Em particular, a processabilidade da polianilina é um aspecto importante para desenvolver dispositivos com base neste polímero. O sal esmeraldina dopado com ácidos inorgânicos é insolúvel em solventes inorgânicos e orgânicos. Alguns dopantes podem conferir certa solubilidade à polianilina, como bases de Lewis (AlCl_3 , SnCl_4 , FeCl_3), em acetonitrila e outros solventes. Isto se deve à dopagem em todos os sítios básicos da cadeia, prevenindo a formação de ligações de hidrogênio entre as mesmas, um dos principais fatores que contribuem para sua baixa solubilidade. No entanto, o solvente e sua interação com dopantes e o polímero podem alterar significativamente a conformação das cadeias, o que se reflete na formação e qualidade dos filmes.^[7]

Enquanto o sal esmeraldina é insolúvel, a base esmeraldina pode ser solubilizada em alguns solventes orgânicos, como a NMP (N-metil pirrolidona), permitindo formar filmes e coberturas, podendo ser subsequentemente protonada. O efeito do solvente, formação de filmes e protonação na cristalinidade da polianilina foram estudados em detalhes por Pouget em 1991, sendo ainda uma referência importante.^[31] A polianilina obtida a partir da síntese convencional possui uma estrutura semicristalina pseudoortorrômbica denominada ES-I (sal esmeraldina tipo I).^[18] A desprotonação do sal esmeraldina ES-I produz a base esmeraldina, que é amorfa (EB-I). Quando filmes de base esmeraldina são obtidos solubilizando o material em NMP, obtém-se um material mais cristalino, denominado EB-II; a dopagem com ácidos dá origem à estrutura ES-II, bastante diferente da forma ES-I, conforme verificado por difração de raios X. O tamanho dos dopantes também determina seu arranjo cristalino.^[32] Tais modificações são acompanhadas por outras mudanças como alteração no ângulo de torção φ_s entre os anéis aromáticos e melhor sobreposição dos orbitais π , o que reflete na condutividade. Uma representação das diferentes estruturas cristalinas observadas para o sal esmeraldina está presente na Figura 10.

Outras estratégias empregadas para melhorar o processamento incluem polimerização em emulsões, síntese de polianilina coloidal ou utilização de monômeros funcionalizados com grupos específicos que lhes garantem solubilidade em solventes orgânicos ou água. Polimerização em emulsões é empregada eficazmente para obter dispersões de polianilina dopada em solventes orgânicos. No entanto, um entrave apresentado por este método corresponde às etapas posteriores empregadas para isolar o produto, uma vez que a reação envolve solventes orgânicos imiscíveis e surfactantes. Avanços foram alcançados usando um procedimento reverso na obtenção de emulsão, produzindo um material disperso e disponível comercialmente.^[33] Moléculas volumosas e que possuam interação com o polímero podem ser adicionadas durante a polimerização, dando origem a dispersões coloidais. Polianilinas sulfonadas e outras formas de polianilinas substituídas permitem a solubilidade em água, apresentando o efeito de terem dopantes fixos nas cadeias.^[34-36]

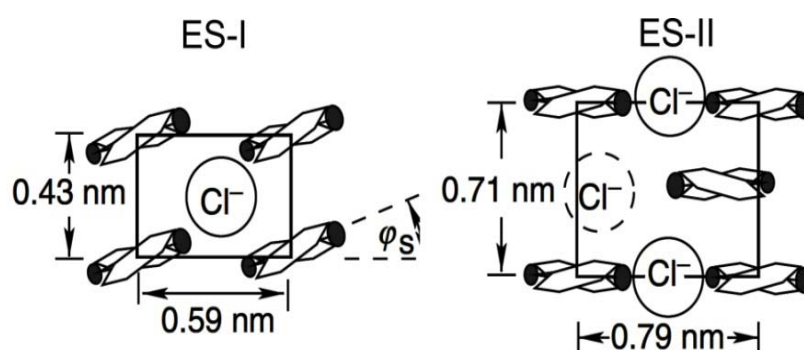


Figura 10. Estrutura das células unitárias ES-I e ES-II (grupo espacial $P2_122_1$) com os valores de a e b para polianilina dopada com HCl. ϕ_s representa o ângulo de torção entre anéis adjacentes na cadeia.^[8, 31]

1.1.6. Métodos de síntese

Quanto à síntese, diversos métodos são disponíveis para produção de polianilina, como polimerização química, eletroquímica, fotoquímica, catalisada por enzimas ou metais e empregando aceptores de elétrons.^[5] A síntese eletroquímica é efetuada em meio ácido contendo altas concentrações de anilina e pode ser feita mediante um potencial estático ou dinâmico.^[17] Os filmes de polianilina dopada são depositados diretamente sobre o eletrodo de forma organizada e bastante reprodutível,^[37] podendo formar filmes opticamente

ativos.^[38] A síntese química convencional da polianilina, por sua vez, permite formar grandes quantidades de polímero.

A síntese química ocorre através da oxidação do monômero anilina, que pode ser efetuada através de diversos agentes oxidantes, sendo o mais empregado o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfato de amônio - PSA). Outros oxidantes são apresentados na Tabela 1. A síntese ocorre em meio ácido, sendo tradicionalmente utilizados HCl, H_2SO_4 , HClO_4 e HNO_3 , para auxiliar a solubilização da anilina no meio aquoso.^[22] Diversas variáveis são determinantes na morfologia e propriedades finais do material. Em particular, uma relação importante na polimerização é a razão molar monômero/oxidante, expressa como o parâmetro K (Equação 1):^[39]

$$K = \frac{2.5n_{\text{an}}}{n_{\text{ox}}n_e} \quad (1)$$

onde n_{an} é o número de mols da anilina e n_{ox} , número de mols do oxidante; n_e é o número de elétrons envolvidos na redução do oxidante (no caso do PSA, este valor é 2). A constante 2,5 é o valor médio de elétrons perdidos por mol de anilina.

O rendimento da polimerização é expresso de acordo com este parâmetro, desconsiderando o efeito oxidativo na polianilina já sintetizada (menores valores de K levam a maiores rendimentos). De Paoli e col. estudaram a otimização deste parâmetro em termos da condutividade.^[40] A escolha do oxidante também depende de outros fatores. A síntese com PSA mostrou produzir amostras com mais altos valores de condutividade. Apesar disso, FeCl_3 , que possui um baixo valor de potencial de oxidação (0,77 V), resulta em elevados rendimentos e um produto de elevada massa molar.

Tabela 1. Agentes oxidantes mais utilizados na polimerização química da anilina.

Oxidante	E^0 (V x EPH)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1.94
H_2O_2	1.78
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1.72
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.23
FeCl_3	0.77

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio.

O mecanismo de polimerização já foi extensivamente estudado e existe um consenso quanto às suas etapas, apresentadas na Figura 11. Algumas diferenças existem entre os mecanismos da polimerização química e eletroquímica. A primeira etapa é a limitante e envolve a formação do cátion radical anilínio pelo agente oxidante. A segunda etapa consiste no acoplamento dos cátions radicais nas posições *para* e *-N*, seguido da re-aromatização. A etapa de propagação consiste na oxidação do dímero e acoplamento com novos monômeros.

Embora preferencialmente ocorra apenas propagação nas posições *para* e *-N*, formando cadeias lineares, acoplamentos na posição *orto* também são possíveis, resultando em defeitos na conjugação e, conseqüentemente, nas propriedades de transporte. Os produtos intermediários da polimerização foram confirmados por estudos espectroscópicos.^[7]

A síntese convencional da polianilina apresenta diversas alterações cromáticas decorrentes dos produtos intermediários e oligômeros. A mudança mais notável é o aparecimento da cor azul no início da reação seguido do aparecimento da cor verde no final. Isto pode ser explicado pelo mecanismo de polimerização (Figura 11). Os produtos iniciais da polianilina estão ainda sujeitos a uma concentração alta de oxidante e, portanto, são oxidados ao sal pernigranilina, de cor azul-violeta. Ao término do consumo do oxidante, a anilina que resta no meio reacional reduz as cadeias formadas, dando origem ao sal esmeraldina, de cor verde (Etapas 3 e 4).

Outra variável também determinante na síntese da polianilina é a temperatura do meio. Altas temperaturas levaram a produtos de baixo massa molar e uma maior proporção de cadeias com acoplamento na posição *orto* (cadeias reticuladas). Conseqüentemente, diversos trabalhos de síntese de polianilina empregam temperaturas próximas à 0° C. Sínteses a baixas temperaturas (aproximadamente -40° C) produziram amostras de polianilina com elevado massa molar, no entanto, levam dias para completar a reação.

Os ácidos mais utilizados como HCl, H₂SO₄, HClO₄ e HNO₃ também afetam a morfologia e o tempo de polimerização. Polianilina dopada com HClO₄ (bem como outros ânions como BF₄⁻, CF₃COO⁻) mostrou uma morfologia diferente dos demais ácidos, apresentando uma estrutura mais compacta.^[41] Por outro lado, estudos recentes de polimerização feita com altos valores de pH mostrou produzir nanoestruturas com formas

bastante incomuns e interessantes. Polimerização espontânea de anilina também foi obtida através da oxidação de anilina utilizando simplesmente o efeito catalítico de superfícies de Pd e Pt em soluções de anilina.^[42] Diversos outros trabalhos demonstram que as pesquisas em síntese, variando as condições clássicas de polimerização, guardam ainda muitas informações sobre a formação do polímero.

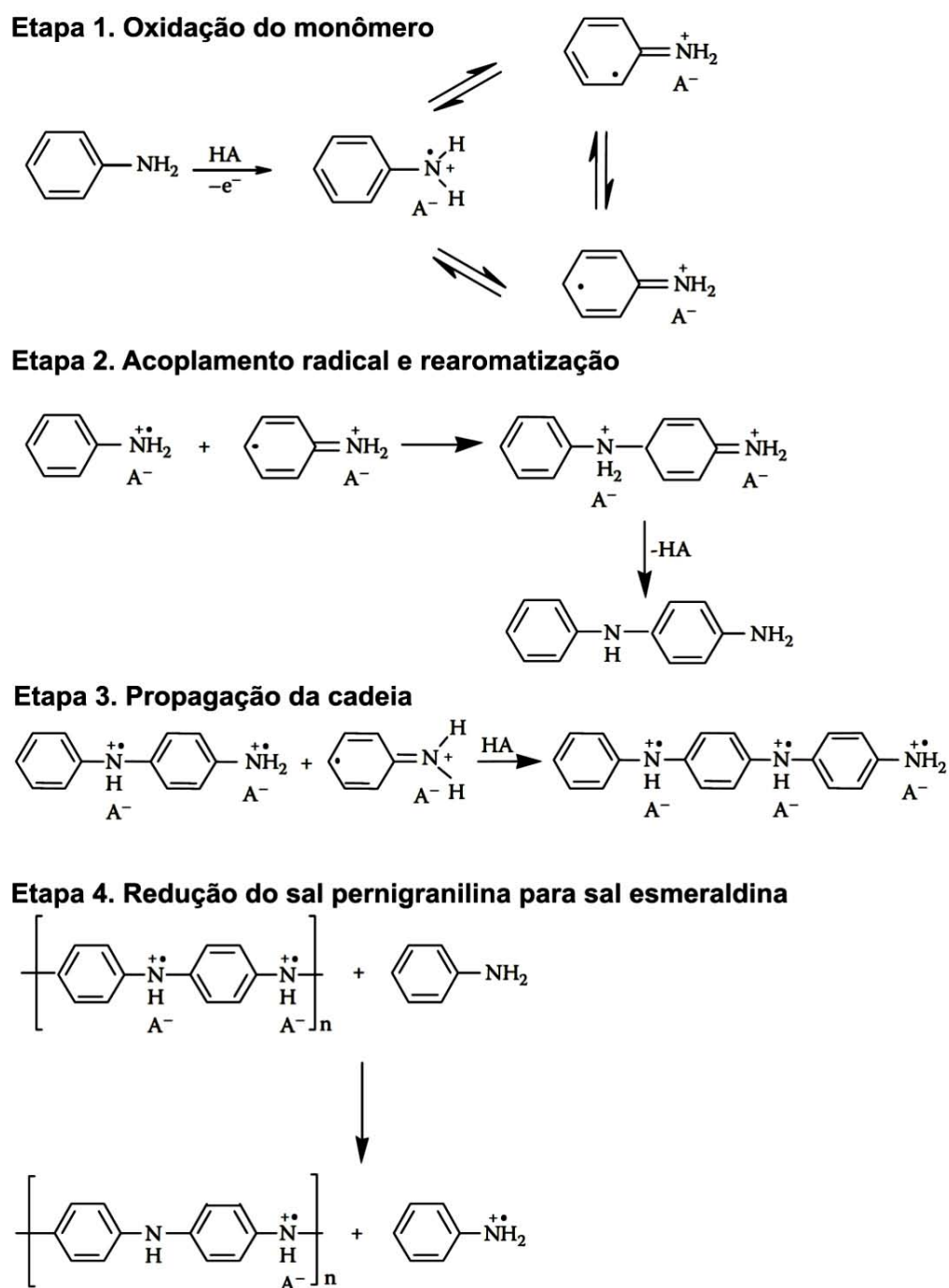


Figura 11. Esquema de polimerização oxidativa da anilina.

1.1.7. Nucleação e crescimento da polianilina

Fatores termodinâmicos podem ser utilizados para explicar a nucleação e a forma de crescimento da polianilina, permitindo controlar seu tamanho.^[43] De acordo com o procedimento clássico de síntese, elevadas concentrações de anilina e PSA são utilizadas.^[16] A formação do polímero pode ser feita através de sua auto-nucleação (nucleação homogênea) ou nucleação sobre superfícies (nucleação heterogênea). Nucleação homogênea requer condições muito controladas, com elevada pureza dos reagentes e no meio reacional. Por outro lado, a presença da menor impureza, como moléculas ou estruturas insolúveis imersas no meio reacional, leva à nucleação heterogênea, nos quais o crescimento do polímero ocorre a partir desta estrutura (método *seed*).^[44] Normalmente, a nucleação da polianilina é heterogênea e é diversas ordens de grandeza mais rápida do que a nucleação homogênea. A Figura 12 ilustra um esquema de evolução do crescimento da polianilina durante a síntese química convencional.

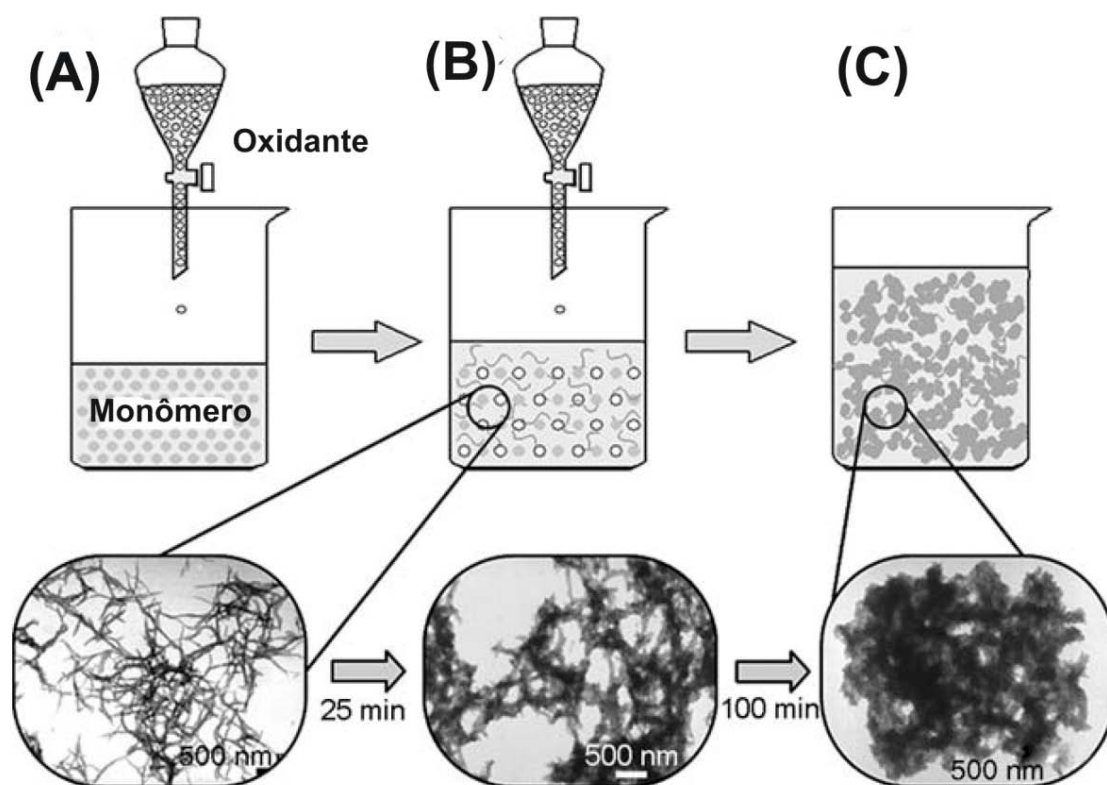


Figura 12. Esquema da evolução do crescimento da polianilina durante a síntese convencional, explorada por MET. (A) nanofibras são produzidas nos primeiros estágios; (B) e (C), crescimento e aglomeração ao redor das fibras.^[8]

A nucleação heterogênea procede nas paredes do recipiente ou sobre os primeiros núcleos formados, dando origem à forma globular do polímero (Figura 12-C). A este respeito (nucleação e crescimento), uma característica da polimerização da anilina é que é uma síntese tão sensível quanto simples de ser feita; uma consequência direta disso é que muitos resultados diferentes são obtidos utilizando procedimentos supostamente semelhantes de síntese. Devido a estes fatores, a reprodutibilidade das sínteses de polianilina (e de suas propriedades) foi tema de alguns trabalhos científicos.^[18, 44]

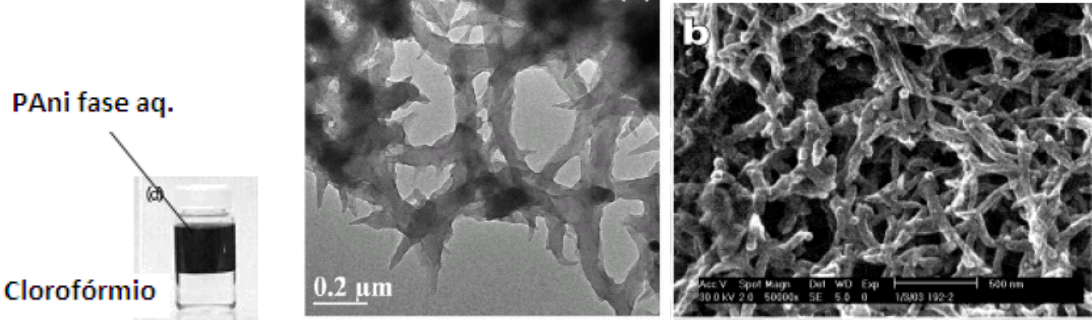
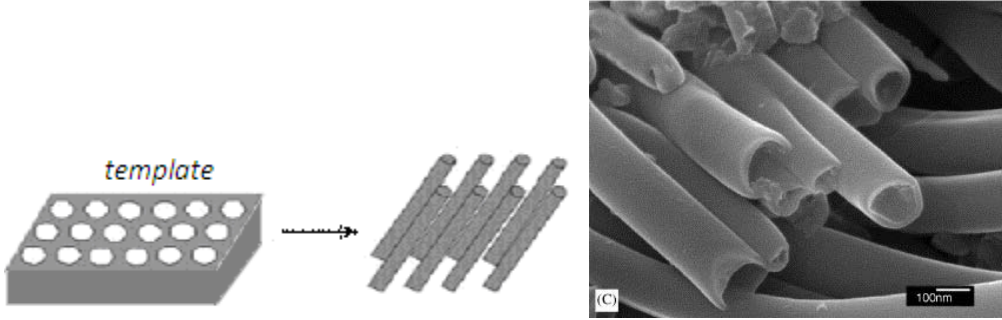
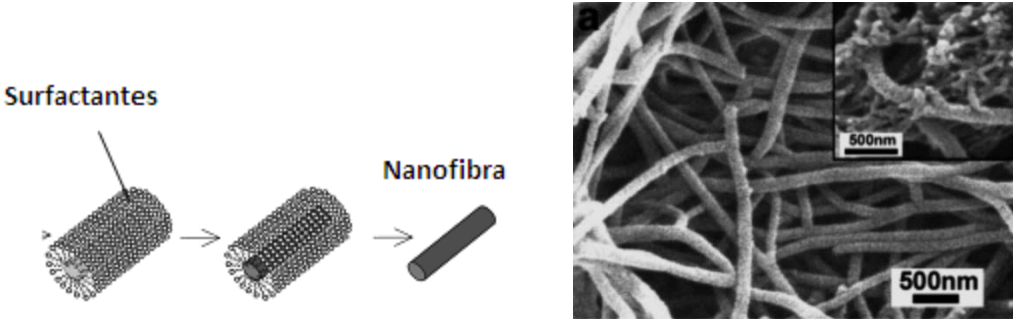
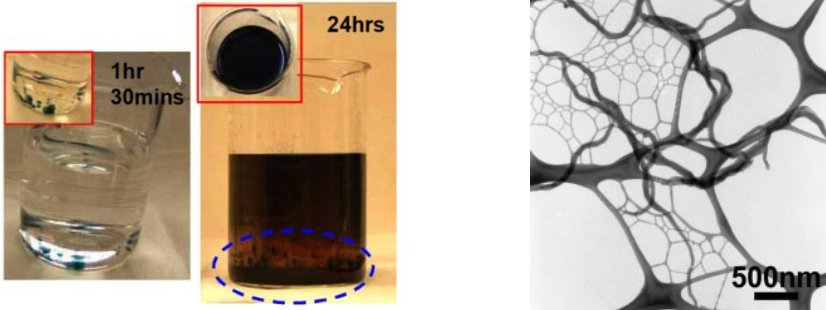
Nos últimos 20 anos, alguns trabalhos elucidaram a evolução do crescimento da polianilina. Nos primeiros estágios da polimerização convencional, que ocorre por nucleação homogênea, verifica-se a formação de nanofibras (Figura 12-A). A agitação, temperatura e a geração de novos núcleos promovem o crescimento e aglomeração, que ocorre sobre estas fibras (nucleação heterogênea).^[45-46] Portanto, simplesmente controlando condições experimentais como tempo de reação, agitação e concentração dos reagentes, foi possível separar nanoestruturas de polianilina, assim como o obtido em nanopartículas de outras classes de materiais. Kaner e colaboradores verificaram que a agitação - normalmente empregada para evitar a agregação de partículas - pode iniciar a nucleação heterogênea de polianilina, induzindo o polímero à agregação.^[46]

1.1.8. Nanoestruturas

Nanoestruturas de polímeros condutores (nanobastões, fios, fibras e tubos) vêm sendo estudadas recentemente acompanhando uma tendência geral de pesquisa em ciência dos materiais, baseados na expectativa de que a combinação de polímeros orgânicos condutores e nanoestruturas permitiriam obter propriedades superiores ou novas propriedades (Tabela 2).^[8] A polianilina nanoestruturada mostrou propriedades superiores em relação à polianilina massiva (“*bulk*”). A polianilina em nanoestruturas apresenta-se com maior organização (ou com menor proporção de defeitos), apresentando melhor resistência mecânica, valores de condutividade mais altos, comparáveis aos valores dos metais, entre outros.^[19, 47] Além disso, uma vez que não possui uma estrutura aglomerada é mais facilmente dispersa em solventes, mesmo estando na forma dopada.^[48] Diversas estratégias são empregadas para obtenção de polianilinas com diferentes morfologias nanoestruturadas (Tabela 2). Métodos de síntese como *template*,^[49] *self-assembly*,^[22, 50]

uso de líquidos iônicos, ^[51] entre outros, tem sido reportados como alternativas para obtenção de nanoestruturas.

Tabela 2. Algumas nanoestruturas mais estudadas e as principais rotas de síntese para sua obtenção.

Nanoestrutura e Esquema de formação	
(a) Polimerização Interfacial ^[52-53] – Nanofibras	
(b) Síntese <i>template</i> ^[54] – Nanotubos	
(c) <i>Self-assembly</i> (surfactantes, líquidos iônicos, polieletrólitos) ^[55] - Nanofibras	
(d) Polimerização em condições diluídas ^[43, 56] - Nanofibras	

Uma alternativa estudada recentemente para obtenção de nanoestruturas de polianilina (nanofibras) é a síntese em sistemas bifásicos.^[52, 57] A polimerização interfacial foi estudada primeiramente por Michaelson, porém utilizando surfactantes na polimerização e no qual observou a formação de um filme auto-montável localizado na interface água-tolueno.^[53, 58-60]

A polimerização interfacial (Tabela 2(a)) consiste em um sistema formado por dois líquidos imiscíveis, no qual o monômero permanece na fase orgânica (e.g., tolueno, CCl₄, hexano, entre outros) e o oxidante na fase aquosa. O íon anilínio atua como um surfactante, com uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A interface atua separando a cadeia em crescimento - que migra para a fase aquosa em função do dopante inorgânico (e.g., H₂SO₄, HCl) - do excesso de anilina na fase orgânica, impedindo assim crescimento lateral das cadeias. O resultado é a formação de nanofibras, ao invés dos grânulos observados na síntese convencional.^[18] A interface líquido-líquido, portanto, oferece uma importante rota alternativa recentemente explorada para obtenção de nanomateriais.^[61]

1.1.9. Aplicações

A idéia de aplicação mais básica da polianilina parte, sobretudo, da utilização de um material leve com elevada condutividade. A substituição de metais pela polianilina ou por polímeros condutores em eletrônica ainda não é possível devido aos valores de condutividade alcançados e também devido à durabilidade, tempo de vida e processabilidade. No entanto, para diversas outras aplicações, os polímeros condutores tem se mostrado extremamente úteis e versáteis.

A descarga eletrostática é particularmente um campo bastante utilizado para aplicação da polianilina e dos polímeros condutores de uma forma geral. Estas descargas podem destruir componentes em materiais eletrônicos. Materiais deste tipo, portanto, são envoltos em coberturas anti-estáticas, onde os polímeros condutores podem ser utilizados, uma vez que possuam condutividades e transparência adequadas.^[7]

Pesquisas em microeletrônica produziram um *chip* plástico a base de eletrodos de polianilina e politienilvinileno.^[62] Neste processador à base de polímeros, regiões condutoras e organizadas de PANi são obtidas em um meio isolante mediante irradiação da

amostra. Embora seu desempenho não seja comparado aos *chips* a base de silício, tais processadores são de baixo custo e são destinados a aplicações mais modestas como etiquetas inteligentes onde flexibilidade é necessária.

Outras aplicações importantes para a polianilina e de nanoestruturas de polianilina compreendem sensores/biosensores, transistores, dispositivos armazenadores de memória, supercapacitores, dispositivos fotovoltaicos e eletrocromicos e músculos artificiais.^[7] Estas aplicações dependem de algumas propriedades (e variações das propriedades) destes materiais e sua relação está apresentada na Tabela 3.^[7]

Tabela 3. Algumas propriedades dos polímeros condutores (e polianilina) que se alteram mediante mudança de estado de oxidação (e pH) e suas potenciais aplicações.^[7]

Propriedade	Alteração	Potencial Aplicação
Condutividade	10^{-10} para 10^2 S.cm ⁻¹	Componentes eletrônicos, sensores ^[7]
Volume	Até 30%	Músculos artificiais ^[48]
Cor	Amarelo, Azul, Verde	Dispositivos eletrocromicos, janelas inteligentes ^[7]
Permeabilidade iônica	0 para 10^{-8} mol.cm ⁻² .s ⁻¹	Membranas ^[7]

A formação de nanocompósitos é outra forma de melhorar as propriedades da polianilina, pela inserção de nanomateriais na matriz polimérica (nanopartículas metálicas, semicondutores, entre outros), que pode aumentar sua condutividade, sua estabilidade e alterar suas propriedades magnéticas. A Figura 13 apresenta dois exemplos de nanocompósitos *core-shell* com nanopartículas metálicas (Ag e Fe₃O₄), no qual o polímero é uma cobertura para a estrutura metálica.^[52, 63] Em particular, um sistema bastante interessante é a formação de nanocompósitos de polianilina com nanotubos de carbono.

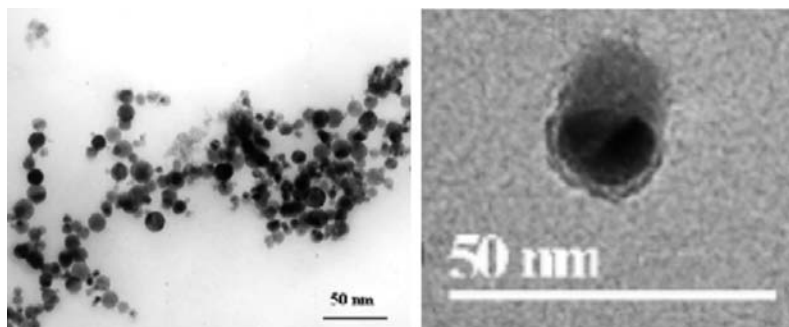


Figura 13. Imagens de MET de dois nanocompósitos. À esquerda, nanopartículas de magnetita envoltas em uma camada de polianilina.⁶⁰ À direita, mesma estrutura com nanopartículas de prata.^[52, 63]

1.2. Nanotubos de Carbono

O carbono é um elemento especial na tabela periódica, não sendo um dos mais abundantes na Terra (aproximadamente 0,2% em massa) ou no universo. Pode se ligar a ele mesmo ou a outros elementos formando compostos bastante estáveis, dando origem a uma química bastante rica que se reflete, por exemplo, na química orgânica e bioquímica. A evolução humana é acompanhada também pela utilização das formas de carbono naturais e artificiais, seja como os pigmentos usados nas cavernas para registrar eras pré-históricas ou no domínio da metalurgia utilizando o carbono como agente redutor para obter metais e ligas a partir de óxidos naturais.

A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) em 1991, por S. Iijima,^[64] forneceu estruturas únicas unidimensionais que relacionam diferentes dimensões físicas (entre nanômetros e centímetros), abrindo a possibilidade de pesquisas em nanociência, como previsto por Richard Feynman em sua apresentação em 1959 (*“There’s a plenty of room at the bottom”*). Nanotubos de carbono apresentam distintas propriedades químicas e físicas, comprovadas tanto experimentalmente quanto previstas teoricamente, levando a diversos trabalhos não somente visando sua aplicação tecnológica como também sendo objeto de estudo em ciência básica.^[65]

Nanotubos de carbono e grafite são as formas mais estáveis do carbono e compartilham a mesma estrutura sp^2 . Isto resulta em um material bastante estável e quimicamente inerte. Os NTC adicionalmente possuem característica topológica distinta devido a sua curvatura, o que lhe confere propriedades bastante diversas.^[66]

1.2.1. Estrutura dos NTC

A folha de grafeno que compõe o grafite é a unidade estrutural dos NTC, conforme esquematizado na Figura 14. Consiste de um arranjo hexagonal plano de átomos de carbono ligados entre si com hibridização do tipo sp^2 . Enrolada na forma de um tubo (Figura 14-A), dá origem aos NTC, que podem ser de única camada ou múltiplas camadas (Figura 14-B,C), dependendo do número de folhas concêntricas de grafeno. Seu diâmetro

varia na ordem dos nanômetros e seus comprimentos podem alcançar os centímetros sendo, portanto, um material com elevada razão de aspecto, isto é, razão entre duas dimensões do material (neste caso, comprimento por diâmetro).^[67]

O grafeno é um material que foi recentemente isolado, porém vem sendo estudado há mais de 60 anos.^[68] Possui propriedades bastante distintas, sendo a realização teórica da física teórica, no qual possui portadores de carga com transporte do tipo balístico, isto é, sem perda de calor.

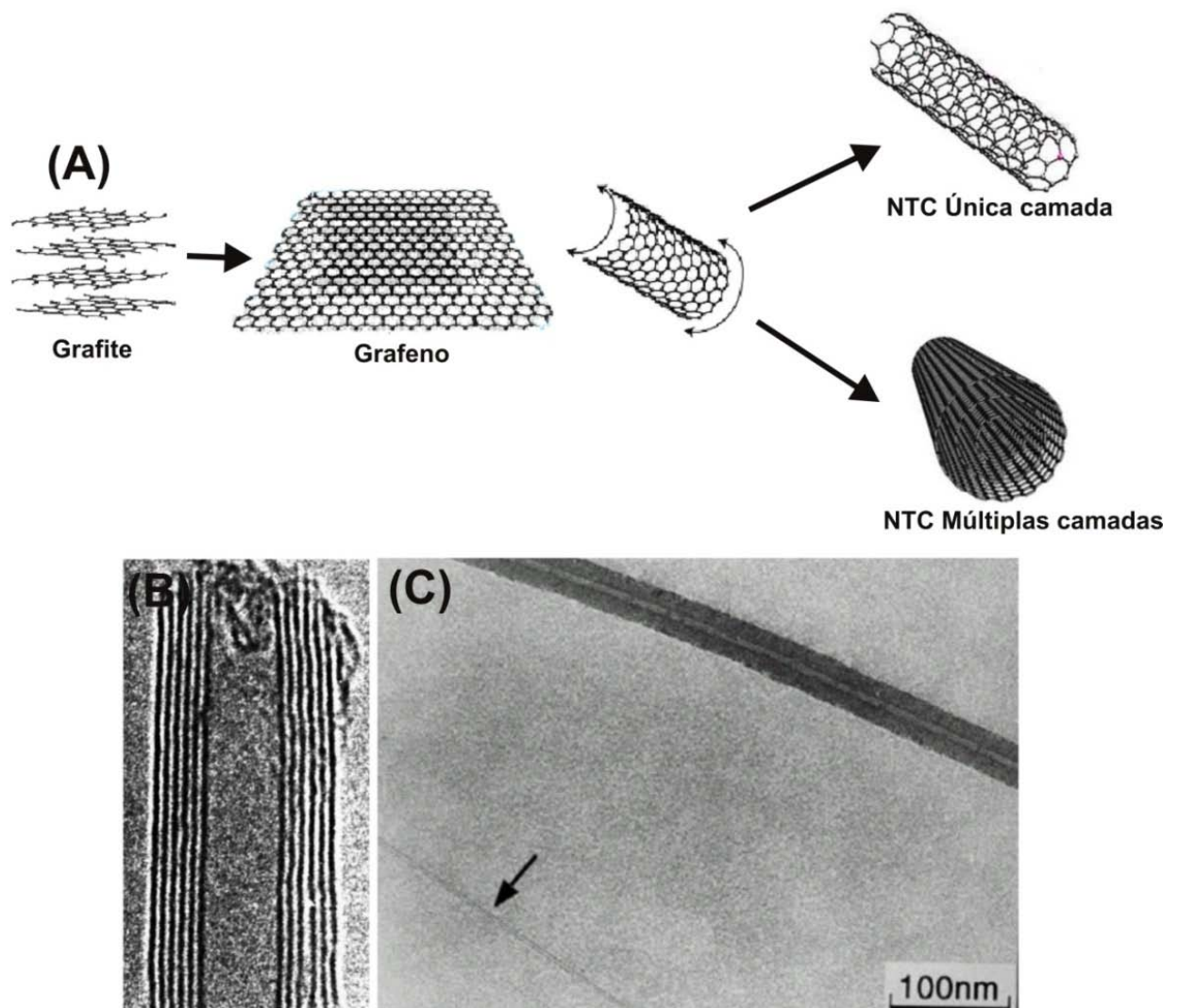


Figura 14. (A) Esquema de formação dos NTC a partir da folha de grafeno; (B) e (C), imagens de TEM de NTC de múltiplas camadas e um NTC múltiplas camadas juntamente com um NTC de única camada (indicado por seta), respectivamente.^[69]

1.2.2. Propriedades Elétricas

Do ponto de vista de suas propriedades eletrônicas, o grafeno é considerado um semicondutor de *band gap* zero[†]. Nesta classe de materiais, nenhuma energia é necessária para promover elétrons dos estados ocupados para estados vazios da banda de condução.^[70] Tais materiais são, portanto, muito sensíveis a influências externas tais como campos magnéticos ou condições de fronteira, como aquelas encontradas quando a folha é curvada na forma dos tubos.^[71] Devido a este fato, os NTC podem assumir ou não uma densidade de estados não nula no nível de Fermi (isto é, pode ser metálico ou semicondutor), acarretando em propriedades óticas e de transporte elétrico que são função do tipo de orientação (quiralidade dos nanotubos) e do tamanho da folha de grafeno enrolada (esquema da Figura 15).^[72-74]

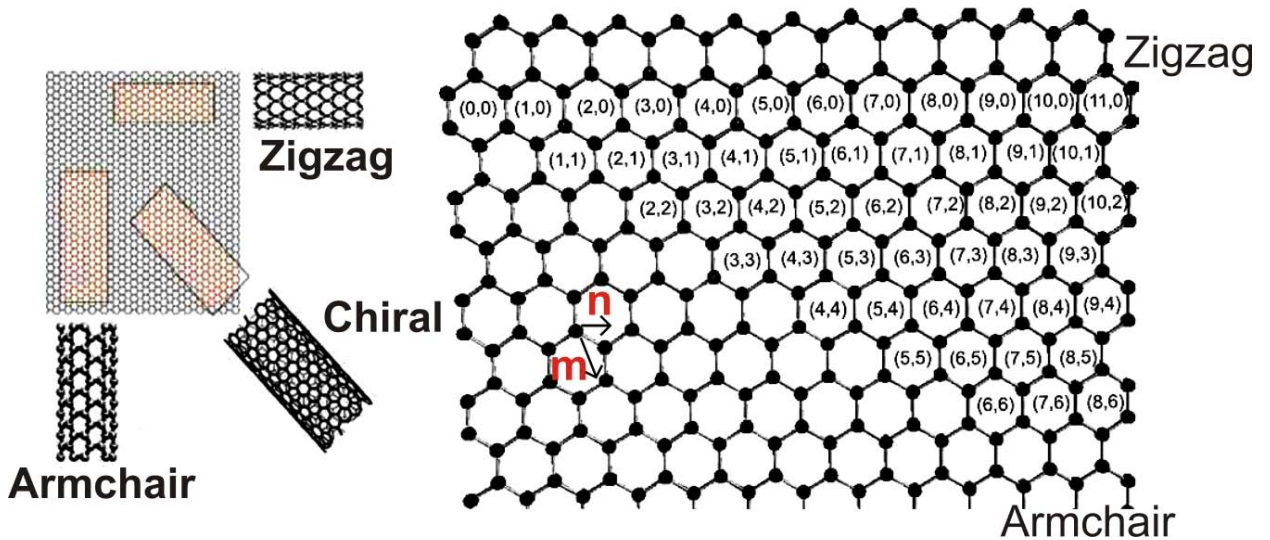


Figura 15. Esquerda: esquema mostrando a folha de grafeno e possíveis quiralidades dos NTC. Direita: as formas que uma folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo. Vetores unitários a_1 e a_2 são necessários para determinar a direção de enrolamento, expresso pelo vetor C_n .

Os NTC possuem três quiralidades, conforme a forma em que a folha de grafeno é enrolada: *chiral*, *armchair* e *zigzag*. A quiralidade é dependente de um ângulo quiral (definido pelos átomos de carbono que compõem a circunferência do tubo) e que também determina seu diâmetro, conforme esquema da Figura 15.^[75] Este ângulo corresponde à

[†] Em um semicondutor de *band gap* zero, as bandas de valência e condução se encontram no nível de Fermi. Em um semicondutor convencional, estas são separadas por um valor pequeno no *gap*. Já em metais, a banda de condução é parcialmente preenchida, deslocando o nível de Fermi para a banda de condução.

direção em que a folha é enrolada, definido em termos de um ponto no retículo (n,m) em relação à uma origem em (0,0). Nanotubos *armchair* (quiralidades (p,p) ou $(2p, -p)$, onde p é um número inteiro) são metálicos. O nome *armchair* se deve ao formato da borda destes NTC. Já os NTC *zigzag* (quiralidade $(p,0)$) podem possuir caráter semimetálico ou semicondutor; seu nome se deve igualmente ao formato da borda. NTC do tipo *chiral* podem, igualmente, ser semimetálicos ou semicondutores.

Imagens de STM permitem verificar a curvatura destas folhas em NTC de única camada, como nas imagens da Figura 16 e seu comportamento elétrico (metálico ou semicondutor). Para o caso de *zigzag* e *chiral*, o *band gap* é inversamente proporcional ao diâmetro, conferindo a cada tubo propriedades únicas.^[73]

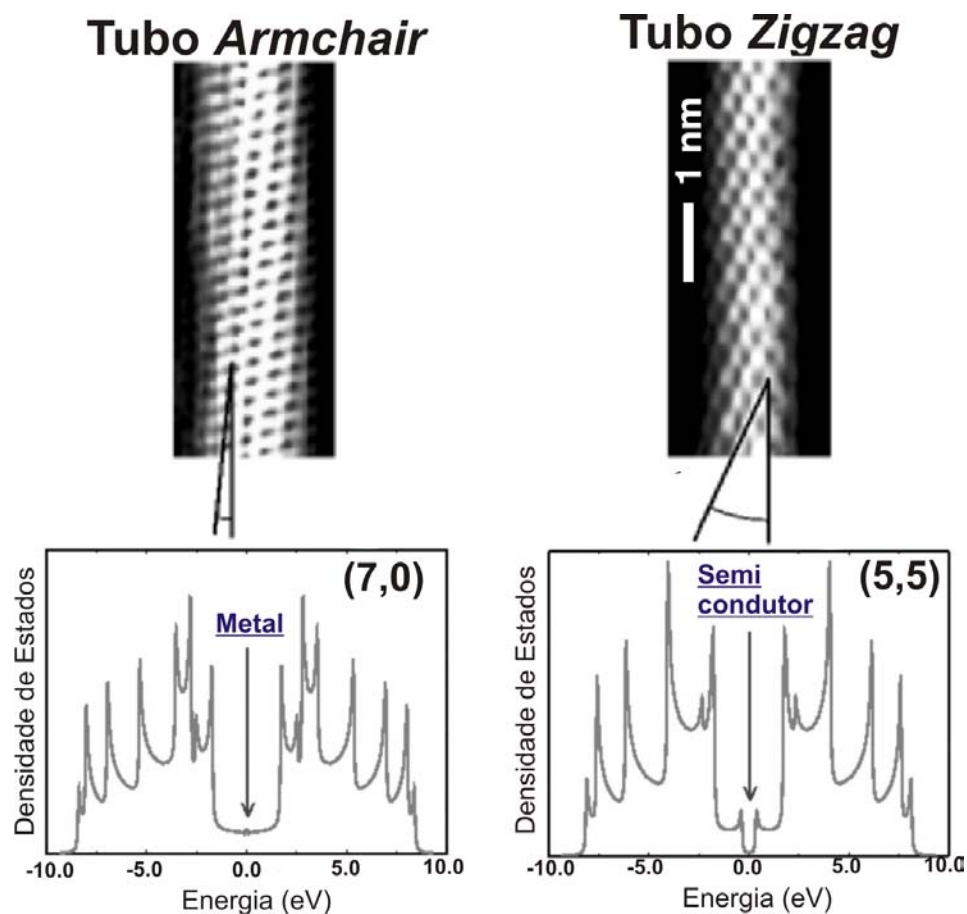


Figura 16. Superior: imagens de STM de dois nanotubos de única camada *armchair* e *zigzag*. Inferior: Diagrama de densidade de estados eletrônicos (DOS) para NTC *armchair* e *zigzag* que apresentam, respectivamente, propriedades metálica e semicondutora. Os índices referem-se à quiralidade do tubo.^[75]

Os nanotubos de múltiplas camadas são menos sensíveis a estes fatores visto que seu diâmetro (50-10 nm) é uma ordem de grandeza maior que os de camada única (1-1.5 nm). Calcula-se que um terço das camadas de um nanotubo de múltiplas camadas seja condutora.^[76] Medidas de condutividade em NTC de múltiplas camadas individuais indicam que possivelmente somente a camada mais externa seja a responsável pelo tipo de transporte elétrico do nanotubo.^[71, 77] Devido a estas diferenças nas dimensões, o efeito de curvatura é menos pronunciado nos NTC de múltiplas camadas, sobretudo sobre seu valor de *band gap*.^[71, 74]

NTC de única camada metálicos apresentam o típico comportamento balístico (como o observado no grafeno), enquanto NTC de múltiplas camadas apresentam comportamentos anômalos, possivelmente devido ao acoplamento de inúmeras camadas que o compõem (5-30 camadas), quiralidades e variedade de dimensões.^[77] Apesar desta complexidade, duas modalidades de NTC de múltiplas camadas são distintas - NTC mensuráveis e incomensuráveis – termos estes baseados na existência ou não de celas unitárias definidas. A estrutura de dois NTC com três camadas, mensurável e incomensurável é apresentada na Figura 17.^[65]



Figura 17. Esquerda: NTC de tripla camada mensurável, (6,4)@(12,8)@(18,12). Direita: incomensurável, (6,4)@(10,10)@(17,13).

O regime de condução é dito ser balístico quando a condutividade medida não depende do tamanho do sistema, mas sim do número de vetores pelos quais a onda de elétrons pode ser transmitida com determinada energia.^[78] Resultados teóricos demonstraram que os tubos mensuráveis mantêm regime balístico, porém qualquer alteração rotacional ou translacional de uma camada em relação à outra leva a redução do número de canais. Por outro lado, NTC incomensuráveis também podem assumir

comportamento balístico dependendo da resistência e difusão entre as camadas. Estes resultados indicam que a complexidade do NTC de múltiplas camadas está além de comparação com o grafite, mostrando propriedades únicas.

NTC de múltiplas camadas possuem condutividades fortemente variáveis de acordo com a forma em que estão dispostas. Nanotubos isolados possuem condutividades de 10000 a 30000 S.cm⁻¹, enquanto filmes finos possuem condutividades de 10-1000 S.cm⁻¹. Apesar de significantes, estes baixos valores se devem a fracas forças de interação entre os NTC. [79] As propriedades mecânicas dos NTC também apresentam o mesmo comportamento. Embora apresentem individualmente elevada resistência mecânica (duas ordens de magnitude maior que o aço) - apresentando ainda a vantagem de serem leves e flexíveis - fibras de NTC não apresentam resistência muito maior que materiais já conhecidos. [65, 78]

1.2.3. Propriedades Mecânicas

O valor do módulo de Young^r para NTC de múltiplas camadas é de aproximadamente 1TPa (temperatura ambiente), sendo os mesmos quebradiços e não deformáveis (dúcteis) na direção axial do tubo, como esperado para a estrutura de ligações de carbonos sp². Curiosamente, quando NTC de múltiplas camadas são expostos a elevadas tensões (puxados nas extremidades), somente a última camada tende a romper, deslizando sobre as camadas mais internas. O comportamento quebradiço pode ser alterado aplicando elevadas temperaturas, no qual os NTC (tanto única e múltiplas camadas) se tornam dúcteis através da formação de estruturas pentágonos-heptágonos (transformação de Stone-Wales). Estas mesmas estruturas (pentágonos-heptágonos), juntamente com a presença de outros defeitos como vacâncias, heteroátomos e grupos funcionais,^[80] são determinantes nas propriedades mecânicas (e térmicas) e podem explicar a formação de outras estruturas como junções.

^r O módulo de Young (ou módulo de elasticidade) é um valor constante para um dado material. É a resposta de um material quando submetido a uma força em uma direção em relação a sua deformação nesta mesma direção.

Em relação à curvatura, NTC de única camada são mais instáveis em relação aos de múltiplas camadas, mais próximo ao grafite.^[65] A interação entre diversas camadas é similar à encontrada no grafite, no qual forças de dispersão entre as camadas de grafeno promovem uma estabilidade adicional.^[81] Devido a este fato, são observadas transições de nanotubos de única camada para múltiplas camadas ou para um NTC com diâmetro maior – buscando, nestes casos, menores curvaturas.^[82] NTC quando submetidos a elevadas pressões tendem a achatar e também formar junções nas regiões de maior curvatura.^[65]

Uma propriedade mecânica particular dos NTC de múltiplas camadas é o seu potencial para construção de dispositivos nanoeletromecânicos. NTC com alta cristalinidade tendem a possuir suas extremidades fechadas reduzindo, portanto, o número de ligações incompletas (imagem na Figura 18-A).^[69] Ataques químicos oxidativos podem levar a abertura destas extremidades.^[83] Em 2000, Cuning e col. demonstraram a possibilidade de puxar as camadas mais internas de um NTC de múltiplas camadas, após a abertura das pontas.^[84] Um nanomanipulador foi aplicado puxando as camadas mais internas (Figura 18-B); ao término do estímulo as camadas mais internas voltaram à posição original em nanossegundos devido à força das interações de van der Waals, indicando forte interação entre as folhas de grafeno.

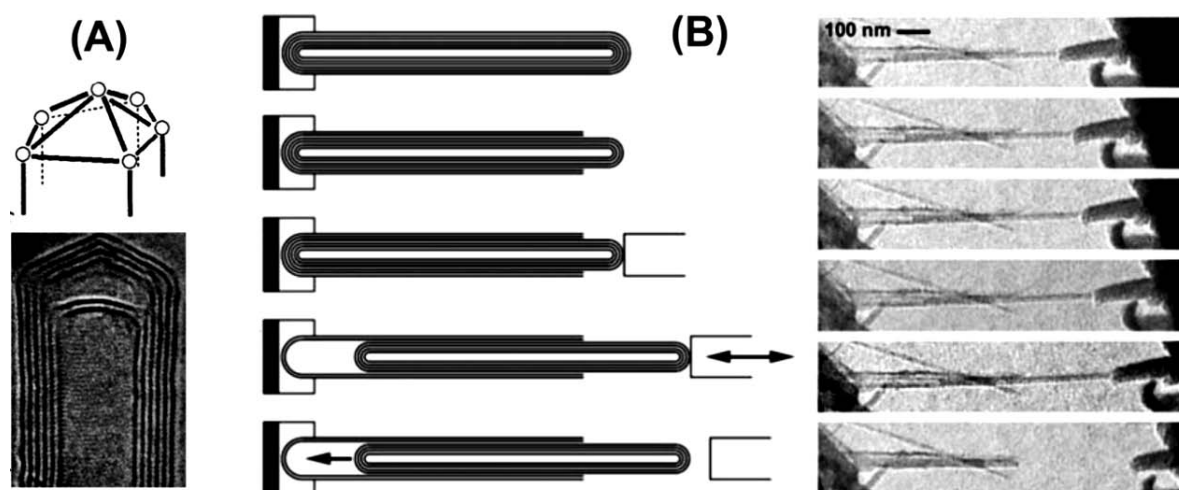


Figura 18. (A) imagem de MET em alta resolução da extremidade de um NTC de múltiplas camadas; na parte superior, modelo da ponta, exibindo a posição de cinco anéis pentagonais (círculos) que permitiriam o fechamento da rede hexagonal; (B) esquema e imagens de NTC de múltiplas camadas (à direita) onde as camadas mais internas são puxadas por um nanomanipulador (esquerda).

1.2.4. Propriedades térmicas

Juntamente com as excelentes propriedades de condutividade, as propriedades térmicas dos NTC apresentam valores significativos. Valores de 6000 W. mK^{-1} para nanotubos de única camada e 3000 W. mK^{-1} (valor experimental) para nanotubos de múltiplas camadas foram encontrados. Estes valores correspondem a nanotubos isolados. Fibras de nanotubos de carbono ($8 - 1100 \text{ W. mK}^{-1}$) mostraram valores semelhantes aos encontrados em fibras de carbono. A adição de pequenas quantidades de NTC a nanocompósitos mostrou grande melhoria em suas propriedades térmicas

1.2.5. Métodos de síntese

Os principais métodos de síntese de nanotubos de carbono são os métodos de arco elétrico, ablação por laser e deposição química por vapor (ou método CVD, do acrônimo *chemical vapor deposition*), sendo esta última uma rota interessante para obtenção de grandes quantidades de nanotubos (ambos os tipos) e com grande controle de variáveis.^[85] O método do arco elétrico consiste na geração de uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, sob atmosfera inerte. Baixas voltagens e elevadas correntes são utilizadas. O método por ablação a laser consiste na irradiação de um alvo de grafite contendo metais por meio de um laser de alta potência. O material é vaporizado e coletado em um recipiente frio. Tais métodos são caros e requerem condições muito especiais para funcionamento (altas temperaturas, 2500°C).

Basicamente, a síntese pelo método CVD, esquematizado na Figura 19, consiste na geração de carbono gasoso a partir de uma solução precursora sobre nanopartículas formadas por metais de transição (Fe, Co, Ni) em meio de alta temperatura ($550 - 1200^\circ \text{C}$) e atmosfera inerte.^[75] Os metais, que atuam no processo como catalisadores, podem estar previamente posicionados em substratos ou gerados juntamente com a fonte de carbono.^[86-87] São reportadas dependências diretas do tipo de fonte precursora de carbono (aromática ou alifática) e do diâmetro e composição das nanopartículas metálicas.^{16,[86, 88]}

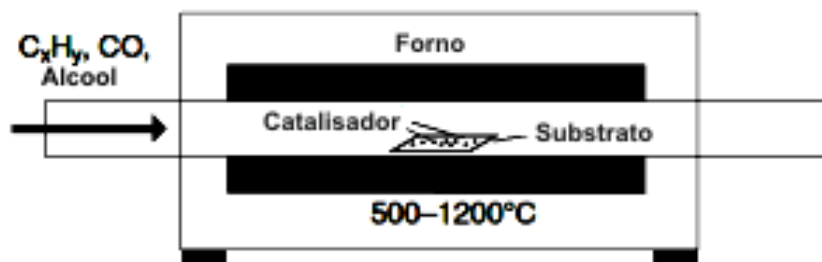


Figura 19. Esquema do método CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Diversas variações nos métodos CVD são estudadas buscando a otimização do controle sobre a morfologia final dos nanotubos (e.g., número de paredes para nanotubos tipo múltiplas camadas, preenchimento com metais, diâmetro, entre outros).^[75, 89] Uma das alternativas interessantes é o emprego de metalocenos, que contém tanto os metais de transição, necessários ao crescimento das camadas, bem como a fonte de carbono.^[90-92] Neste caso, os metais e o carbono são gerados no meio gasoso.

Dois modelos têm sido propostos para o crescimento de NTC pelos métodos CVD, compreendendo a difusão dos átomos de carbono na superfície ou difusão em toda nanopartícula metálica, independente da síntese ocorrer em fase gasosa ou sobre um substrato (Figura 20).^[75] O primeiro consiste na formação de uma capa de grafeno sobre a partícula do metal devido à reduzida energia superficial deste em comparação com a da superfície metálica, fazendo com que o crescimento das paredes gráficas tenha preferência sobre a cobertura da nanopartícula.^[93] O segundo mecanismo consiste na dissolução do carbono na partícula metálica até atingir a saturação, onde passa a ocorrer o crescimento da parede gráfica. Ambos os mecanismos dependem de várias condições de síntese (como interação substrato-nanopartícula) e foram observados através de estudos de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução.^[94-95]

Especificamente, para o caso da síntese em fase gasosa (Figura 20-B), os nanotubos são formados na própria fase gasosa e condensam em superfícies frias. Neste processo, nanopartículas metálicas são formadas no meio gasoso juntamente com as nanopartículas de carbono, nos quais as primeiras são responsáveis por promover interações anisotrópicas que, durante a coalescência das nanopartículas dão origem à estrutura tubular.^{27,[96-97]}

Em particular, o uso de Fe, Ni e Co como catalisadores para síntese de NTC se deve à presença de orbitais d semi-preenchidos nestes metais. ^[98]

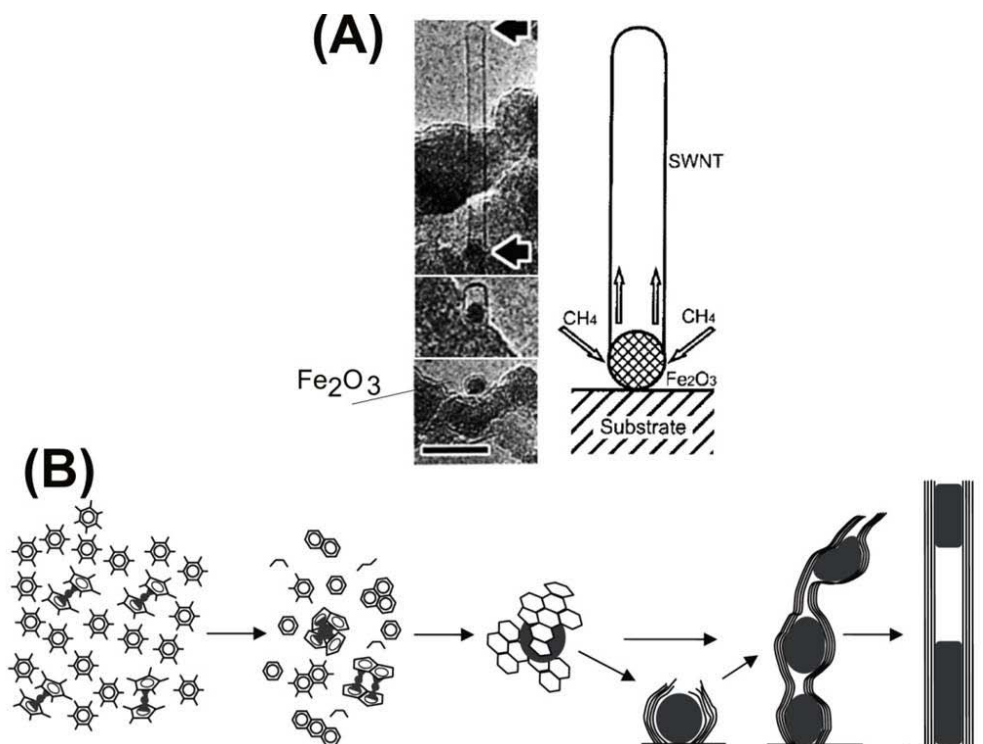


Figura 20. (A) Esquema de crescimento de nanotubos em nanopartícula metálica, acompanhada pelas imagens de MET; (B) modelo de crescimento de NTC pelo CVD gasoso.

O processo de síntese de nanotubos leva à formação de impurezas, como outras formas de carbono e nanopartículas metálicas, dependendo do processo utilizado. ^[99] Portanto, etapas de purificação e processamento são necessárias para as aplicações e formação de compósitos. A purificação consiste na remoção de outras formas de carbono e partículas metálicas e emprega métodos químicos e físicos. Os métodos químicos em fase líquida empregam formas de oxidação seletiva (ácidos fortes ou misturas de ácidos e/ou oxidantes), valendo-se do fato de que o carbono amorfo é mais sensível em relação às paredes cristalinas dos nanotubos. Os métodos físicos consistem, por exemplo, na centrifugação, eletroforese e tratamento térmico (*annealing*) que pode remover partículas metálicas e aumentar a cristalinidade dos tubos. A Tabela 4 apresenta os principais métodos empregados para purificação de NTC.

Tabela 4. Relação dos principais procedimentos para purificação de NTC e suas características.^[99]

Métodos		Características	
Métodos Químicos	Fase Gasosa	Ar atmosférico Cl ₂ , H ₂ O, HCl H ₂ O, Ar, O ₂ O ₂ , C ₂ H ₄ F ₄ , SF ₆	Abrir pontas dos NTC, baixo rendimento, menor dano ao NTC
	Fase Líquida	HNO ₃ H ₂ O ₂ , HCl Ácidos ou KMnO ₄ Microondas e ác. inorgânico	Abrir, cortar e funcionalizar NTC
	Eletroquímico	Base ou ácido	Para NTC alinhados
Métodos Físicos	Filtração		Não destrutivo
	Centrifugação		
	Solubilização com grupos funcionais		
	Tratamento térmico		Aumento de cristalinidade
	Cromatografia, eletroforese		Separar por tamanho e condutividade
Multi-etapas	EDHI, maceração úmida, filtração, oxidação, sonicação, centrifugação		Alta pureza, baixo rendimento
	Filtração/filtração magnética, oxidação, tratamento térmico		Alta pureza em relação ao metal
	Sonicação em H ₂ O ₂ , HNO ₃ /HF/SDS, filtração		Alta pureza, pouco dano
	Tratamento térmico a alta temperatura, extração		Remoção de metais, alta cristalinidade
EDHI – Extração dinâmica hidrotermicamente iniciada ^[99]			

1.2.6. Processamento

O processamento de NTC em dispersões é outra etapa importante para a síntese de compósitos e aplicações.^[80] Os métodos oxidativos podem levar à funcionalização das paredes, o que pode ser utilizado para dispersar NTC em solventes e aumentar a interação com outros materiais (como matrizes poliméricas).^[100] As funcionalizações, no entanto, afetam a estrutura eletrônica e as propriedades mecânicas dos NTC. Outra forma de se obter dispersões é o uso de um terceiro componente, como surfactantes, polímeros e proteínas. A dispersão é estabilizada pelas repulsões eletrostáticas das moléculas adsorvidas nos NTC. No entanto, devido a estas repulsões, o contato elétrico entre os NTC pode ser afetado, influenciando a condutividade final. Outra desvantagem apresentada é a permanência destas moléculas quando dispersões de NTC são utilizadas para obtenção de nanocompósitos.

1.2.7. Aplicações

Devido suas elevadas propriedades mecânicas, térmicas e estabilidade, NTC são excelentes candidatos na formação de nanocompósitos com polímeros, buscando reforço em suas propriedades mecânicas, baseado na transferência de tensão entre os componentes. Devido ao tamanho nanométrico e alta razão de aspecto, os NTC ainda podem formar redes no polímero. Nanocompósitos entre NTC e nylon permitiram obter cateteres com menor diâmetro externo e duas vezes sua resistência mecânica. Apresentaram, ainda, a vantagem de tornar o nanocompósito menos susceptível à contaminação por bactérias ^[65]

Devido à sua excelente estabilidade e condutividade, NTC também têm sido explorados na formação de eletrodos transparentes (exemplo na Figura 21), visando a substituição dos materiais a base de óxido de estanho (e.g., ITO). Dispersões estáveis de NTC são difíceis de obter e, portanto, filmes organizados e homogêneos são obtidos pelas mais diversas técnicas.^[101] Nanoeletrodos formados a partir de NTC mostraram-se também promissores para o uso em sensores devido à estabilidade dos NTC e clara variação de sua condutividade quando da adsorção de espécies na parede. Displays a base de NTC também vêm sendo estudados, nos quais os NTC podem atuar como emissores de campo. Um protótipo de display já foi apresentado e mostrou elevada eficiência como dispositivo.

Em termos de aplicação, NTC já se encontram em produtos comerciais. Diversas outras aplicações vêm sendo desenvolvidas com base na exploração de suas propriedades. A Tabela 5 indica várias possibilidades de aplicação e a perspectiva temporal para a conversão em produtos comerciais.^[65]

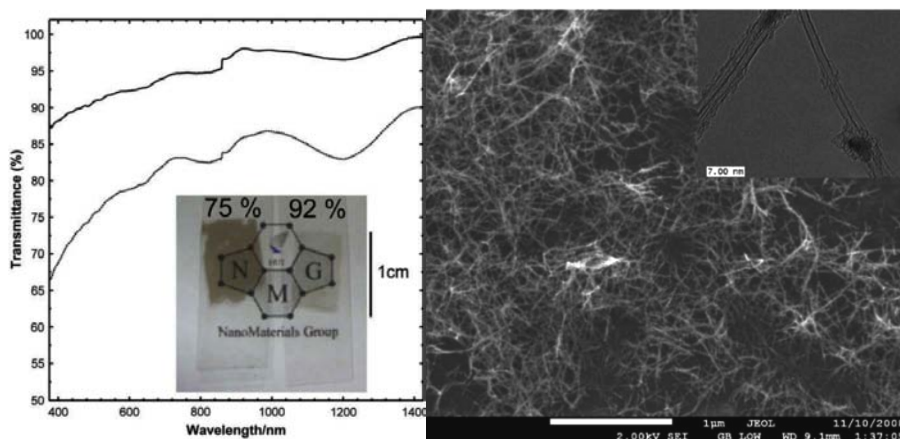


Figura 21. Filmes de NTC com transmitância de 75 e 92% em 550 nm, acompanhado da imagem de MEV do filme com 92% transmitância. ^[101]

Tabela 5. Algumas aplicações com base nas propriedades dos nanotubos.

Projeção para Aplicação	Aplicações em grande escala	Aplicações específicas
Atuais	<ul style="list-style-type: none"> - Aditivos de eletrodo em baterias (NTCMC) - Compósitos (Materiais esportivos), (NTCMC) - Compósitos (Descarga eletrostática), (NTCMC) 	<ul style="list-style-type: none"> - Pontas de sonda de varredura (NTCMC) - Aplicações médicas (cateteres), (NTCMC)
Dentro de 10 anos	<ul style="list-style-type: none"> - Baterias e Supercapacitores - Compósitos multifuncionais - Eletrodos para células a combustível (suporte para catalisador) - Filmes condutores transparentes - Dispositivos emissores de campo - Corantes a base de NTC para impressão 	<ul style="list-style-type: none"> - Canhão de elétrons (única ponta) - Fontes de raios X (múltiplas pontas) - Sistemas de testes com base em arranjos de sondas - Contato de conjunto de NTC - Sensores a base de NTC - Dispositivo de memória eletromecânica - Sistemas de gerenciamento térmico
Além de 10 anos	<ul style="list-style-type: none"> - Cabos de transmissão a base de NTC - Compósitos estruturais (indústria automobilística e aeroespacial) - Dispositivos Fotovoltaicos 	<ul style="list-style-type: none"> - Nanoeletrônica - Biosensores - Membranas de filtração/separação - Sistema de entrega de drogas

NTCMC – Nanotubos de carbono de múltiplas camadas

1.3. Nanocompósitos entre Polianilina e Nanotubos de Carbono

Nanocompósitos poliméricos com NTC apresentam-se como alternativas interessantes para obtenção de materiais com propriedades superiores aos polímeros isolados,^[102-103] como nanocompósitos mecânica e termicamente mais estáveis, e outras funcionalidades.

A obtenção de novas propriedades depende fortemente da interação entre as paredes dos NTC e o polímero. Diversos nanocompósitos têm sido reportados de polianilina e NTC. Os principais métodos de síntese de nanocompósitos compreendem: mistura direta

dos materiais, polimerização *in situ* em meio contendo NTC e polimerização eletroquímica em eletrodos contendo NTC. Esta última pode, entretanto, levar à ruptura dos tubos. Amostras de nanocompósitos formados por mistura dos componentes ou por polimerização *in situ* formaram interação polímero/NTC completamente diferentes. ^[104] Do ponto de vista estrutural, os nanocompósitos entre NTC e polímeros condutores podem assumir duas morfologias distintas. Os NTC podem estar dispersos pela matriz polimérica ou o polímero pode estar na forma de uma capa envolta ao nanotubo. ^[105-106] NTC funcionalizados também podem ser utilizados para aumentar a interação das paredes do tubo com o monômero. ^[107] A condutividade de nanocompósitos PANi/NTC também depende fortemente do conteúdo e do tipo de NTC. ^[108]

A combinação com NTC leva a mudanças na conformação e propriedades eletrônicas dos polímeros. ^[109] A formação de complexos de transferência de carga normalmente é proposta para explicar tais sistemas, no qual o polímero funcionaliza os NTC ou os NTC dopam os polímeros. ^[110] Apesar de suas propriedades, uma característica apresentada por estes nanocompósitos é a dificuldade de serem obtidos em uma forma fácil de ser aplicada. Nanotubos de carbono são materiais que apresentam dificuldades de processamento, bem como a polianilina na forma dopada. A formação de nanocompósitos destes materiais leva, portanto, a problemas de processamento em filmes ou obtenção de soluções. Diversos trabalhos têm sido realizados buscando soluções para um processamento simples que possa simplificar a aplicação destes nanocompósitos. ^[105, 111-114]

1.3.1. Aplicações dos nanocompósitos PANi/NTC

A variedade de propriedades decorrentes do efeito sinérgico dos NTC e polianilina mostrou-se interessante para diversas aplicações. ^[115] Um efeito básico da formação de nanocompósitos com NTC é o aumento de condutividade em relação ao polímero puro, que ocorre através da criação de caminhos condutores pelo polímero. ^[116] Aplicações industriais para proteção de interferência eletromagnética requerem polímeros com altas condutividades ($> 1 \text{ S.cm}^{-1}$). ^[115] Nanocompósitos de NTC e polianilina mostraram aumentos de até 2 ordens de grandeza na condutividade em relação ao polímero puro. ^[116]

Outra decorrência da incorporação de NTC é o aumento da condutividade térmica do polímero.

Uma aplicação bastante estudada em sistemas PAni/NTC é em supercapacitores. Capacitores eletroquímicos são dispositivos para o armazenamento de energia. Polímeros condutores são sistemas interessantes devido à alta capacitância e baixo custo. No entanto, suas desvantagens como pequeno ciclo de vida e instabilidade redox limitam seu uso. Nanocompósitos com NTC mostraram propriedades superiores aos polímeros isolados, aumentando a capacitância em mais de 3 vezes. A razão destas mudanças deve-se à criação de uma rede aberta com pseudoporos (macro/mesoporos) formados entre os NTC, conforme esquematizado na Figura 22. A rede formada pelos NTC permite um acesso mais fácil aos íons. Além disso, uma grande durabilidade devido aos NTC – que não são bons capacitores – foi observada para os nanocompósitos. Foram observados valores ainda maiores de capacitância nos nanocompósitos que utilizam NTC alinhados.^[106]

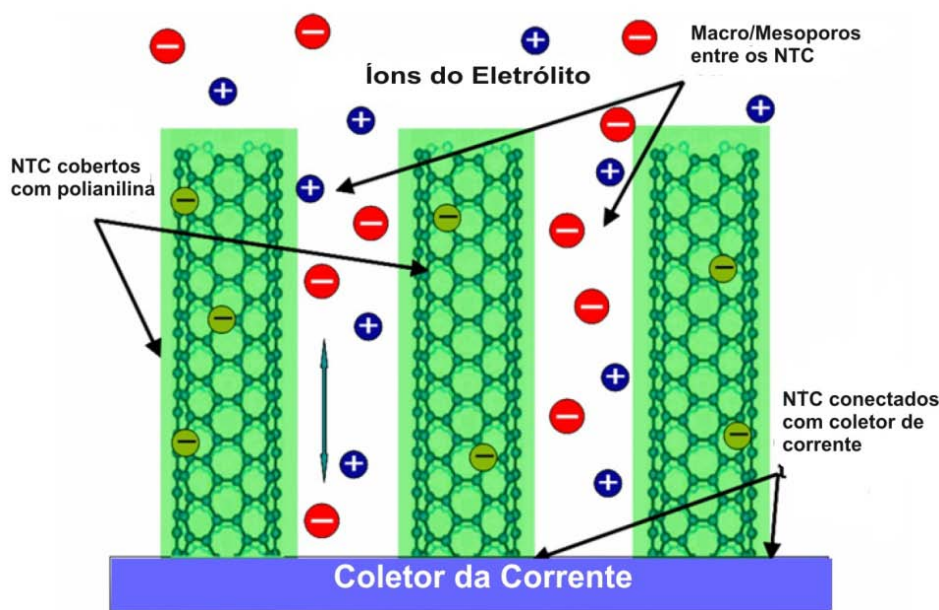


Figura 22. Esquema de nanocompósito NTC/Polianilina e sua aplicação como capacitor.^[106]

Polímeros condutores exibem características propriedades eletrocromáticas, sendo a polianilina um dos polímeros condutores mais estudados. Dispositivos eletrocromáticos são baseados geralmente em dois polímeros eletrocromáticos ou um polímero eletrocromático e outro material (e.g., WO_3) como contra eletrodo. Nos dois casos, os dois materiais têm resposta eletrocromática complementares. Tipicamente, são utilizados como eletrodos materiais baseados em óxido de estanho (ITO) para dispositivos transmissivos. Filmes transparentes de NTC (Figura 21) podem ser utilizados em substituição ao ITO nos dispositivos eletrocromáticos, onde apresentam transparência comparável no visível.

Eletrodos transparentes de NTC apresentam, ainda, a vantagem de ter transparência superior na região do infravermelho próximo, ampliando a aplicabilidade destes dispositivos.

Nanocompósitos de polianilina e NTC podem ser utilizados igualmente para formar filmes transparentes. Filmes com elevada proporção de NTC podem ser sintetizados mediante a utilização de algum surfactante ou polímero que estabilize a dispersão dos NTC durante a polimerização *in situ*. Estas estratégias permitem solubilizar os NTC e os nanocompósitos em água, onde técnicas como a de *inkjet* podem ser usadas para formar filmes de nanocompósitos, como os representados na Figura 23, onde se verifica uma relação entre a resistência elétrica dos filmes e sua transmitância em função do número de camadas de NTC. ^[117]

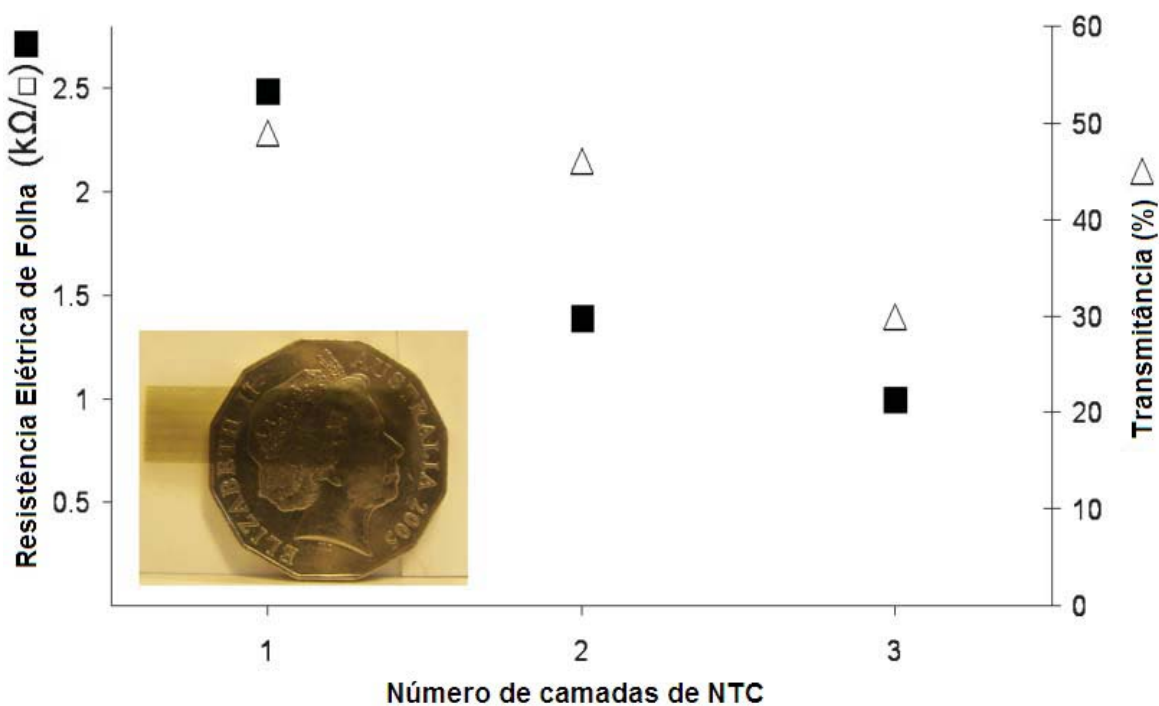


Figura 23. Nanocompósito PAni/NTC na forma de filme (sobre moeda), apresentando a sua resistência de folha e transmitância. Filmes foram obtidos pela técnica de *inkjet*. ^[117]

A combinação das propriedades dos polímeros, como a mudança de condutividade, e dos NTC, em promover reações de transferência de carga, mostrou ser um sistema interessante na aplicação destes nanocompósitos em sensores de elevada sensibilidade. ^[118] Devido ao efeito da dopagem reversível da polianilina e da melhor difusibilidade de gases nos nanocompósitos, uma maior sensibilidade foi obtida (28%) em relação à encontrada no polímero puro (4%). A interação entre polianilina e NTC funcionalizados foi utilizada para formar sensores de H_2O_2 com elevada sensibilidade, menor tempo de resposta e

seletividade.^[119] A elevada área superficial da polianilina, e sua complexidade, pode mediar transferência de carga para os NTC nos nanocompósitos, servindo também como sensores para pré-concentrar e detectar fármacos em baixas concentrações.^[120] Importante observar que os NTC são considerados bons mediadores para aplicação em sensores de biomoléculas. Sua adição a polímeros condutores mostrou uma diminuição na resistência de transferência de carga, mostrando que o efeito combinado dos materiais é responsável pela sua eficácia como biosensores.^[115]

Polímeros orgânicos possuem baixa eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica, porém apresentam baixo custo em relação aos dispositivos com base em silício. A eficiência dos polímeros pode ser aumentada com a presença de heterojunções em seu meio, onde há dissociação do par elétron-buraco gerado na excitação por fóton. NTC são excelentes aditivos para formação de nanocompósito visando a formação de dispositivos fotovoltaicos, uma vez que podem oferecer a formação desta heterojunção e formar caminhos de percolação no interior do polímero, onde os elétrons possam ser transportados até o eletrodo, como esquematizado na Figura 24. Diversos trabalhos têm mostrado aumento na eficiência de conversão e em outros parâmetros que caracterizam o aparato fotovoltaico.^[115]

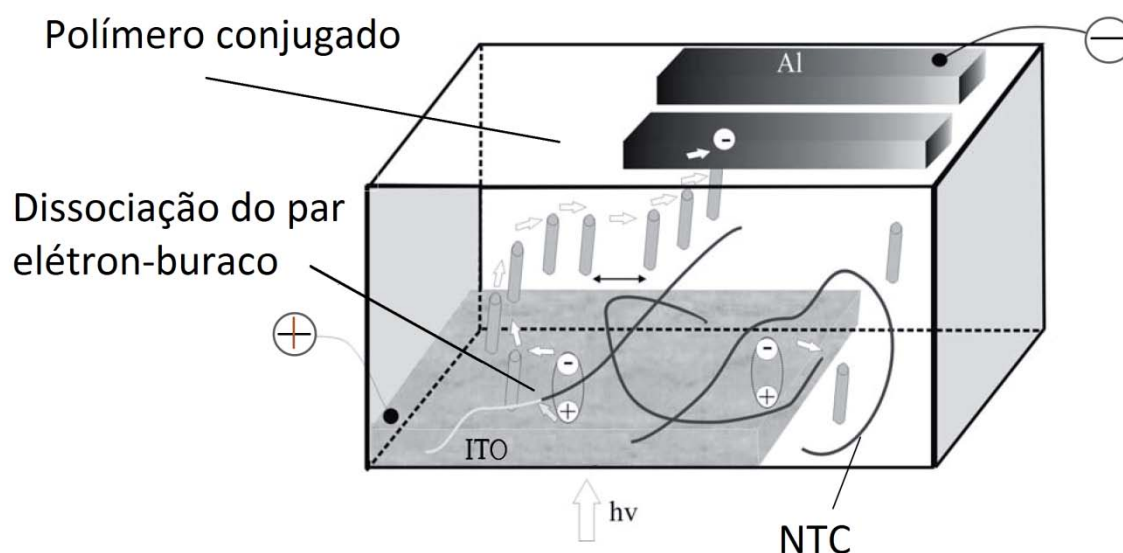


Figura 24. Esquema de célula fotovoltaica e detalhe da heterojunção polímero/NTC, no qual buracos são transportados pelo polímero e elétrons pelo NTC.

1.4. A Interface Líquido-Líquido: Propriedades e Aplicações

A adição de óleo à água fascina a todos que fazem a experiência pela primeira vez. Benjamin Franklin realizou experimentos famosos utilizando somente pequenas quantidades de óleo em água.^[121] Hoje, compreende-se que a interface água-óleo (óleo como líquido orgânico imiscível) é importante em diversos processos químicos, físicos e biológicos e, mais recentemente, vem sendo utilizada como meio de síntese para nanomateriais e estruturas organizadas de nanomateriais.

Modelos teóricos e experimentais combinados foram utilizados para compreender a natureza das moléculas de água na interface água/óleo. Dinâmica molecular e espectroscopia vibracional de soma de frequência (VSFS – *vibrational sum frequency spectroscopy*) mostraram que as moléculas de água, em interfaces com elevada diferença polar-apolar, se arranjam de forma a compor uma camada fina com os dipolos alinhados de forma paralela ao plano interfacial. Estas moléculas não apresentam ligações fortes com as demais moléculas de água, possuindo uma ligação O-H livre apontando para a fase orgânica. A criação deste campo localizado na interface pode explicar o transporte de moléculas e íons entre as fases.^[122]

Esta criação de uma interface altamente polarizada pode ajudar a explicar também a formação das chamadas emulsões de Pickering. Pickering foi o primeiro a observar, em 1907, que emulsões água-óleo podem ser estabilizadas pela presença de partículas insolúveis.^[123] A existência de uma elevada energia interfacial entre a água e um solvente orgânico imiscível é minimizada e estabilizada pela inserção de partículas sólidas na interface.^[124] Binks e colaboradores ajudaram a desenvolver os modelos para o fenômeno observado.^[125-126]

Uma partícula sólida somente é efetiva na estabilização da interface se possuir uma interação equilibrada pelas duas fases, o que se traduz na molhabilidade da partícula, isto é, o ângulo de contato da partícula com as fases (esquema na Figura 25). Em ângulos próximos a 90° a estabilização é máxima.^[125] No gráfico da Figura 25 (direita), verifica-se o valor de estabilização em função do ângulo de contato. Os valores de estabilização podem superar a estabilização dos surfactantes mais comuns.

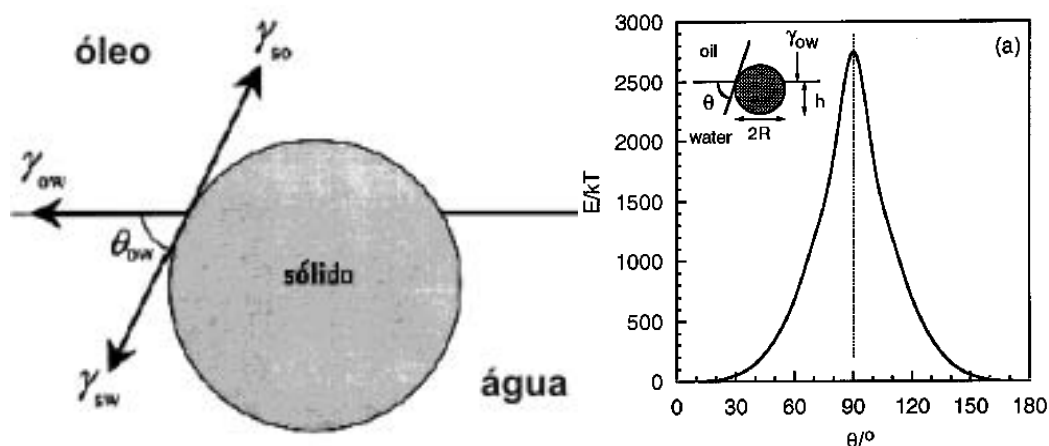


Figura 25. Esquerda: esquema do ângulo de contato (θ_{ow}) entre as fases por uma partícula sólida. γ_{ow} , γ_{sw} e γ_{so} referem-se às energias interfaciais óleo-água, sólido-água e sólido-óleo, respectivamente; direita: energia de estabilização (em relação à kT) em função do ângulo de contato de partícula de sílica em água/tolueno. ^[125]

Outros fatores também são importantes para a estabilização de interfaces. Partículas grandes têm um efeito de estabilização maior que partículas menores; no caso de nanopartículas, o efeito é bastante minimizado, visto que a energia térmica se equivale à energia de estabilização interfacial, e flutuações no líquido podem removê-las da interface. A estabilização de nanopartículas somente é alcançada com 90° . ^[127-128]

A interação da partícula sólida com as fases pode ser regulada mudando a polaridade da solução aquosa (inserção de solventes de polaridade intermediária) ou funcionalizando-as com ligantes especiais. Com base nestas estratégias, filmes auto-montáveis de nanopartículas foram obtidos *in situ*, no qual mostraram elevada organização, como mostrado na Figura 26 (imagem de MET). ^[127]



Figura 26. Esquerda: nanopartículas de ouro na interface água-tolueno, funcionalizadas com o ligante 2,29-ditiobis[1-(2-bromo-2-metilpropioniloxi)etano] (DTBE); meio: Filme de nanopartículas de Fe_3O_4 ; direita: imagem de MET das nanopartículas de Fe_3O_4 obtidas diretamente da interface. ^[127]

A organização das nanopartículas nos filmes se deve a uma combinação de repulsões - devido ao confinamento das partículas na interface - e um arranjo apropriado para melhor estabilização do sistema. Um aspecto interessante dos filmes de nanopartículas de ouro, mostrado na Figura 26, é sua cor tipicamente metálica. Esta cor indica que há forte interação (acoplamento eletrônico) entre as nanopartículas presentes no filme, que ocorre devido à sua organização. Ligas metálicas, com base em nanopartículas, podem ser obtidas de forma semelhante.^[61]

A estabilização da interface pode ser elevada ao ponto de permitir a formação de macroestruturas de nanopartículas (chamadas de nanoparticulossomos), que permanecem estáveis mesmo após suspender a agitação magnética necessária à formação de emulsões.^[127]

Sistemas interfaciais semelhantes foram aplicados aos NTC, nos quais permitiram a formação de filmes.^[129] Poucos trabalhos na literatura exploram polímeros e NTC em sistemas interfaciais. Um trabalho que mostra a grande potencialidade de tais sistemas interfaciais é a polimerização interfacial do Nylon contendo NTC no meio (Figura 27). Após o término da síntese, o material formado se estabeleceu como um filme na interface. Devido às propriedades de polímero, este material pode ser removido da interface e enrolado como um fio. Estudos indicaram que houve um elevado aumento nas propriedades mecânicas do polímero, como esperado, porém o uso do sistema interfacial mostrou a vantagem do material ser produzido de uma forma mais fácil de ser processada.^[130]

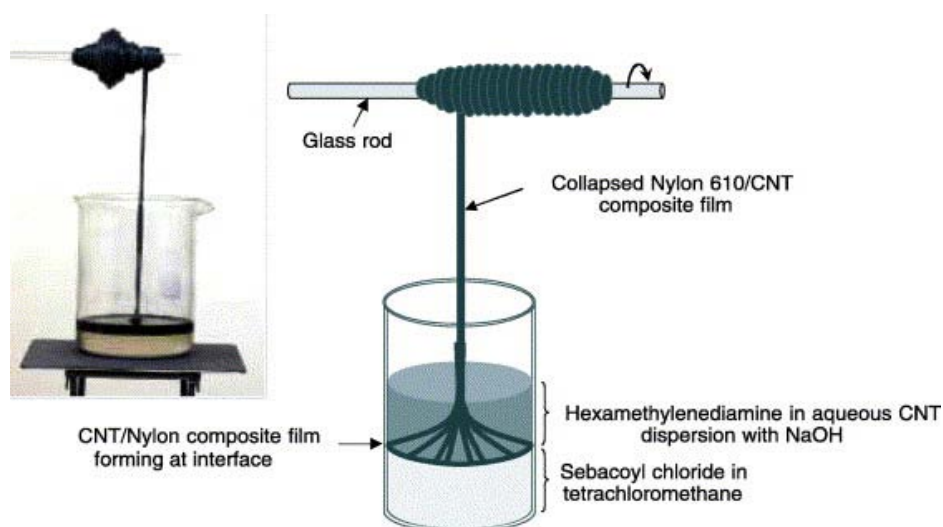


Figura 27. Esquema de formação de um fio de um nanocompósito Nylon/NTC a partir de um filme formado na interface.^[130]

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma nova rota de síntese de nanocompósitos entre nanotubos de carbono e polianilina, através da polimerização interfacial, visando a obtenção de nanocompósitos na forma de filmes auto-montáveis.

Especificamente, os objetivos do trabalho são os seguintes:

- i) Preparação de uma dispersão estável de nanotubos de carbono em tolueno;
- ii) Estudo das condições adequadas da síntese dos nanocompósitos polianilina/nanotubos de carbono (concentração das espécies em solução, dispersão, razão entre as espécies, entre outros);
- iii) Deposição dos filmes dos nanocompósitos sobre os substratos adequados;
- iv) Caracterização de todos os materiais preparados por diferentes técnicas, visando um conhecimento estrutural e identificação das interações polianilina/nanotubos de carbono

3. Experimental

3.1. Síntese dos NTC

Os NTC utilizados são do tipo de múltiplas camadas e foram obtidos através de rota desenvolvida no nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR).^[92] Resumidamente, cerca de 0,7 g de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$ – Fluka) são pirolisados em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular com duas regiões de aquecimento ajustadas em 300 e 900°C, respectivamente, conforme apresentado na Figura 28. O ferroceno utilizado foi purificado por sublimação.

O aquecimento (taxa de $50^\circ C.min^{-1}$) é iniciado de forma que as duas regiões alcancem as temperaturas desejadas simultaneamente, e nelas permaneçam por 30 minutos, quando o forno é desligado e resfriado à temperatura ambiente. O ferroceno (em uma barca de quartzo) é posicionado na região do forno a 300° C onde é pirolisado e carregado para a região em 900° C pelo fluxo de argônio. Os NTC se localizam como um material preto com brilho metálico localizado nas paredes do tubo de quartzo, que é recolhido com ajuda de uma espátula.

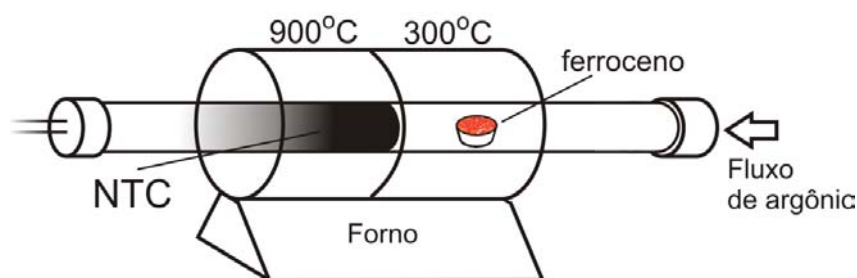


Figura 28. Esquema do forno tubular de duas regiões utilizado na síntese CVD dos NTC.

3.2. Tratamento Químico dos NTC

O tratamento dos NTC é realizado através da dispersão em tolueno (Carlo Erba) sob ultrassom (37KHz, 158 W) juntamente com ácido trifluoroacético (Vetec), em procedimento adaptado do trabalho de Chen e colaboradores.^[80]

Uma massa de aproximadamente 20,0 mg de NTC é dispersa em 50 mL de tolueno em balão de fundo redondo de 100 mL. A dispersão é submetida a banho de ultrassom por 2 horas em banho de gelo, para impedir a evaporação do TFA. 5,0 mL de TFA são adicionados ao sistema após 30 minutos do início do ultrassom. Ao término, o material é separado por centrifugação (3000 rpm, 5 minutos); o sobrenadante apresenta cor cinza e é removido. O material precipitado é lavado três vezes com 5 mL de tolueno, para remoção de resíduos, e posteriormente lavado três vezes com acetona (Vetec) para remoção do tolueno. A primeira alíquota de acetona fica avermelhada. O material lavado é então seco em estufa à 50°C. O rendimento deste procedimento é de 75%.

3.3. Síntese dos Nanocompósitos Polianilina/NTC

Os nanocompósitos de polianilina/NTC foram sintetizados em sistema contendo dois líquidos imiscíveis (água e tolueno), com base em trabalho desenvolvido no nosso grupo de pesquisa, para nanocompósitos entre polianilina e nanopartículas de prata, também em sistema bifásico. [52, 131]

Os reagentes utilizados sem tratamento prévio foram o persulfato de amônio-PSA (Across), ácido sulfúrico (Merck) e tolueno (Carlo Erba). A anilina (Across) foi bidestilada sob aquecimento antes de sua utilização, possuindo um aspecto incolor e transparente. A água utilizada foi destilada e deionizada por equipamento Milli-Q. Todas as vidrarias foram lavadas em banho de potassa alcoólica ou solução aquosa de HNO₃ 10% antes do uso.

As condições experimentais utilizadas nas sínteses são sumarizadas na Tabela 6. Todos os experimentos ocorreram sob temperatura ambiente, que oscilou entre 21 e 25°C. Cinco proporções anilina/nanotubos de carbono foram utilizadas, mantendo fixa a quantidade de NTC (0,63 mg) e variando o volume de monômero (NTC: anilina, massa/volume): “1:100”, “1:32”, “1:16”, “1:8” e “1:4”. Estas compõem o principal conjunto de amostras analisado neste trabalho e serão identificadas da mesma forma. “1:100” é a amostra que possui menor proporção de NTC, enquanto “1:4” possui maior quantidade de NTC.

Adicionalmente, duas sínteses foram realizadas variando a quantidade de NTC disperso e mantendo fixa a quantidade de monômero (em 5µl), “0,5:8” e “0,25:8”. As

mesmas sínteses foram realizadas também sem a presença de NTC. A amostra polianilina-60 (PAni-60) será utilizada como a amostra de polímero puro para comparação com os nanocompósitos. Em todas as sínteses com anilina, a razão entre massas de anilina e PSA foi de 1,6, de acordo com o parâmetro $K = 4,9$,^[40] adequado para polimerização de anilina utilizando PSA.

Tabela 6. Condições experimentais para as sínteses de nanocompósitos. O tempo de reação foi de 22h. O volume da fase orgânica foi de 20 mL e da fase aquosa 30 mL (solução H_2SO_4 1M).

Amostra	m_{NTC}	$v_{anil}(m_{anil})$	m_{oxid}	Solvente	Balão	Agitação	NTC
“1:100”	0,63 mg	60 μ L (81,7 mg)	38,6 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:32”	0,63 mg	20 μ L (27,2 mg)	12,8 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:16”	0,63 mg	10 μ L (13,6 mg)	6,4 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:8”	0,63 mg	5 μ L (6,8 mg)	3,2 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:4”	0,63 mg	2,5 μ L (3,4 mg)	1,6 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“0,5:8”	0,31 mg	5 μ L (6,8 mg)	3,2 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“0,25:8”	0,15 mg	5 μ L (6,8 mg)	3,2 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
PAni-60	-	60 μ L (81,7mg)	38,6 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	-
PAni-SA	-	60 μ L (81,7mg)	38,6 mg	Tol.	50 mL	0 rpm	-
“1:100”SA	0,63 mg	60 μ L (81,7 mg)	38,6 mg	Tol.	50 mL	0 rpm	Purif.
“1:32”SA	0,63 mg	20 μ L (27,2 mg)	12,8 mg	Tol.	50 mL	0 rpm	Purif.
“1:16”SA	0,63 mg	10 μ L (13,6 mg)	6,4 mg	Tol.	50 mL	0 rpm	Purif.
“1:8”SA	0,63 mg	5 μ L (6,8 mg)	3,2 mg	Tol.	50 mL	0 rpm	Purif.
“1:4”SA	0,63 mg	2,5 μ L (3,4 mg)	1,6 mg	Tol.	50 mL	0 rpm	Purif.
“NTC-filme”	0,63 mg	-	-	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“NTC-pers”	0,63 mg	-	12,8 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:16 clo”	0,63 mg	10 μ L (13,6 mg)	6,4 mg	Clor.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:8 conc”	10,2 mg	80 μ L (108,0mg)	51,0 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Purif.
“1:8 conc-np”	10,2 mg	80 μ L (108,0mg)	51,0 mg	Tol.	50 mL	1500 rpm	Não Purif.
“1:8 250”	1,85 mg	15 μ L (20,4 mg)	9,4 mg	Tol.	250 mL	1500 rpm	Purif.

Legenda: m=massa, v=volume, anil=anilina, oxid.=oxidante, Tol.=tolueno, Clor.=clorofórmio, Purif.=purificados.

A síntese dos nanocompósitos é descrita abaixo. A quantidade de NTC é dispersa em 20 mL de tolueno por 40 minutos em banho de ultrassom, à temperatura ambiente. O monômero é então adicionado com uma micropipeta e o sistema permanece sob ultrassom

por 30 minutos adicionais. Ao término do período, a dispersão de NTC e anilina é adicionada ao balão volumétrico contendo a fase inorgânica (30 mL de solução aquosa 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄) já em agitação magnética e na qual já foi dissolvido a quantidade adequada de PSA. Poucos segundos se passam entre a dissolução do PSA e adição da dispersão em tolueno. Após algum período - dependente do tempo e da concentração de anilina - a dispersão apresenta a cor azul, seguida de uma cor verde. Após 22h, a agitação magnética é interrompida e é observada a formação de um filme verde e transparente localizado exatamente na interface. A seguir, a fase aquosa é parcialmente removida e todo o material restante é transferido para um béquer. O material que permanece no balão é lavado com solução diluída de H₂SO₄ e adicionado ao béquer. Béqueres de 50 mL foram usados para as sínteses 1:4, 1:8 e 1:16, enquanto que béqueres de 100 mL foram usados para sínteses 1:32, 1:100 e PAni-60, devido às quantidades de material. A fase aquosa é trocada aos poucos por uma solução diluída de H₂SO₄ (pH=6), com o auxílio de uma pipeta. Materiais que ficam no fundo do balão são gradativamente removidos adicionando mais solução aquosa para restar somente o filme. A fase orgânica é igualmente trocada por tolueno novo. A adição de solução aquosa deve ser lenta e controlada de forma a não afetar mecanicamente o filme, evitando que partes do mesmo se dobrem e sejam removidos da interface. A adição da solução aquosa suspende o filme, removendo-o das paredes.

O mesmo material pode também ser removido da reação como pó. Para tal, procede-se o mesmo procedimento de lavagem da síntese, conforme o parágrafo acima, seguido da máxima remoção possível das fases aquosa e orgânica e posterior adição de acetona. A inserção de solventes de polaridade intermediária rompe a integridade do filme.

Além das amostras principais, foram também sintetizadas amostras seguindo o mesmo procedimento, porém sem agitação (“PAni-SA”, “1:100”SA, “1:32” SA, “1:16” SA, “1:8” SA e “1:4” SA). Os demais experimentos foram realizados para fins de comparação. “NTC-filme” e “NTC-pers” são sínteses realizadas com o mesmo procedimento, mas somente com NTC, com e sem PSA, respectivamente. Amostras “1:8 conc” e “1:8 conc-*não purificados (np)*” são sínteses na proporção 1:8 com anilina e NTC em alta concentração, ou seja, mantendo a mesma proporção, mas aumentando muito as quantidades (Tabela 6); na segunda amostra utiliza-se NTC não purificados. Amostra “1:8 250” é uma síntese triplicada, realizada em balão de 250 mL. Amostra “1:16 clo” é uma síntese na proporção 1:16 porém utilizando clorofórmio como fase orgânica.

Optou-se por fazer todas as caracterizações diretamente sobre os filmes formados, quando possível. Para tal, dois procedimentos foram estabelecidos para remoção dos filmes

dos nanocompósitos (esquematisados na Figura 29). No primeiro, o substrato é colocado após a lavagem, inserindo o mesmo (e.g., vidros, FTO) sobre o filme, recolhendo-o na diagonal. Este método produz filmes pouco homogêneos, uma vez que, durante a inserção, o filme pode se dobrar, dificultando a remoção de uma camada por vez. O segundo método consiste na colocação do substrato no recipiente onde será efetuada a preparação do filme (transferência, lavagem). O substrato então é suspenso com a ajuda de uma pinça ou uma haste já fixada no substrato, permitindo erguê-lo e recolher o filme.

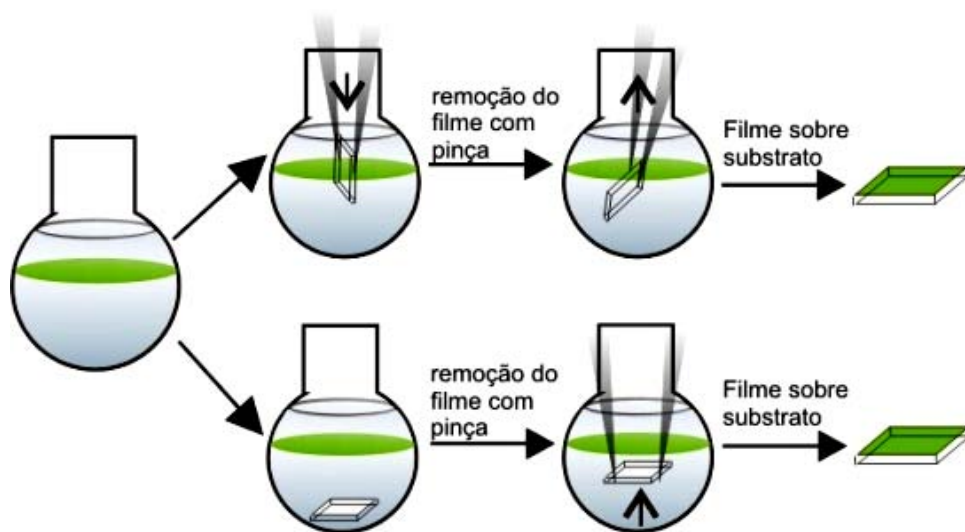


Figura 29. Representação dos procedimentos de retirada dos filmes da interface e deposição em substratos.

3.4. Técnicas de Caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- i) difratometria de raios X: os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Foram utilizados porta-amostra de vidro para amostras de NTC e porta-amostra de Al para os nanocompósitos. A acumulação de sinal por *step* foi de 10-12s. Para o caso das medidas dos nanocompósitos, filmes foram removidos da interface com a ajuda de uma espátula e depositados sobre a superfície de alumínio no verso do porta-amostra. Diversas camadas de filmes foram depositadas (10-15 camadas), deixando secar 24 horas na estufa a 40-50° C antes da medida.

- ii) espectroscopia Raman: os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de 1 μm (lente de 50x). Duas linhas de excitação foram utilizadas, laser de He-Ne (632,8 nm) e Ar (514 nm); a potência utilizada foi menor que 1 mW. Para cada amostra de nanocompósito, 6 espectros foram obtidos em diferentes porções dos filmes. Para os experimentos de tratamento dos NTC, 10 espectros são obtidos de diferentes regiões das duas amostras.
- iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens foram obtidas no equipamento JEOL JSM-6360. Pequenos substratos de vidro foram utilizados para recolher monocamadas dos filmes, que foram fixados no porta-amostra por meio de uma fita dupla-face. Amostras em pó foram dispostas em colas de cobre. Todos foram metalizados com ouro. A voltagem da fonte utilizada foi de 15 kV;
- iv) microscopia eletrônica de transmissão (MET): as imagens foram obtidas nos equipamentos JEOL JEM-1200. Amostras foram preparadas adicionando uma gota da dispersão do pó dos filmes dos nanocompósitos sobre grades de cobre cobertas com filme fino de carbono. A voltagem da fonte utilizada foi de 110-120kV;
- v) voltametria cíclica: utilizou-se um potenciostato $\mu\text{AUTOLAB}$ – Tipo III (Eco-Chimie) com software GPES 4.9. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes dos nanocompósitos depositados sobre eletrodos de FTO; eletrodos de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Foi utilizado como eletrólito solução 0.5 M de H_2SO_4 ;
- vi) espectroscopia UV-Vis: os espectros foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450. Substrato de quartzo nas mesmas dimensões de uma cubeta convencional foram utilizados para deposição dos filmes; substratos de quartzo sem o filme foram usados como branco;
- vii) medidas de condutividade por técnica das quatro pontas: foi utilizado um equipamento JANDEL Universal Probe, com espaçamento entre todas as pontas de 1.0 mm. Uma pressão de 5g/ponta foi utilizada. A velocidade de descida das pontas foi estabelecida em 0,8 mm/s. Fatores geométricos foram considerados.^[132] Os filmes compósitos foram depositados sobre substratos circulares de 13 mm de diâmetro, e a resistividade foi obtida pela aplicação de

correntes da ordem de 10^0 - $10^2 \mu\text{A}$. As medidas foram obtidas após estabilização da voltagem (aproximadamente 5 minutos depois do contato com as pontas), comparadas invertendo o sentido da corrente, e realizadas em duplicata, em duas direções da amostra;

- viii) medidas de espessura e rugosidade: foi utilizado um perfilômetro Dektak. A medida é realizada riscando os filmes com uma ponta fina. A ponta do perfilômetro então varre a superfície do filme, encontrando o fundo do risco e calculando a espessura;
- ix) espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*): os espectros foram coletados na região de energia do C 1s utilizando-se um equipamento VG Microtech ESCA3000, com radiações Mg K_α e Al K_α , e pressão de 3×10^{-10} mbar. As amostras foram preparadas através da deposição de dispersões sobre porta-amostras de alumínio.
- x) análise termogravimétrica: as curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando ar sintético, com taxa de $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.
- xi) espectroscopia na região do infravermelho: Os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bomem, utilizando resolução de 4 cm^{-1} . Foram acumulados 64 scans para cada espectro. As amostras foram preparadas macerando-as em KBr, previamente seco em estufa. Os espectros de ATR (refletância total atenuada) foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Vertex-70 (Bruker), utilizando um acessório de ATR (Pike Technologies). As medidas foram obtidas diretamente dos filmes depositados em cristais de seleneto de zinco (ZnSe) e os espectros obtidos foram acumulados com 512 scans.

4. Resultados e Discussão

4.1. Tratamento químico dos NTC

O processo ideal de purificação visa a eliminação de outras formas de carbono e resíduos metálicos, restando somente NTC. NTC purificados permitem a formação de nanocompósitos mais homogêneos. Processos de purificação visam não afetar as propriedades das paredes dos NTC (como estrutura eletrônica). Foi estabelecido um procedimento de purificação baseado no trabalho de Chen e col.^[80], utilizando dispersões de NTC em tolueno tendo como co-solvente o ácido trifluoroacético (TFA). O TFA é um ácido forte, porém menos oxidante do que o ácido nítrico. A presença de um solvente orgânico e o TFA permite a dissolução de nanopartículas carbonáceas.^[80]

4.1.1. Difração de raios X

O rendimento do tratamento efetuado é de 75%. A perda de massa pode ocorrer devido à remoção do carbono amorfo e resíduos metálicos, além das perdas decorrentes do próprio processo do tratamento (perda por transferência). O difratograma de raios X dos NTC *pristine* demonstra a presença de picos relacionados a óxidos de ferro e ferro metálico (Figura 30). Observa-se também um pico em 26.2°, atribuído ao plano (002) dos NTC, correspondendo à distância entre as folhas concêntricas de grafeno nos NTC de múltiplas camadas. A presença de óxidos se deve a um pequeno teor de O₂ no argônio utilizado durante o processo de síntese.^[133]

Comparando os difratogramas dos NTC *pristine* (sem tratamento) com os NTC tratados (Figura 30, parte inferior), verifica-se que a proporção de ferro metálico -Fe (indicado pela intensidade do pico (110)) diminui em aproximadamente 7% em relação à intensidade do pico (002) dos NTC. Esta redução pode indicar um processo de oxidação do ferro metálico pelo tratamento. Esta observação ocorre concomitantemente a um aumento de intensidade dos picos relativos à magnetita, embora, possivelmente, parte do material oxidado tenha sido removido no processo de lavagem. O sobrenadante da lavagem dos

NTC, após o tratamento, apresentou uma cor avermelhada, indicando a presença destes óxidos de ferro.

Não houve alteração significativa na largura à meia altura do pico (002) dos NTC. A diminuição da proporção pode ser também devido à remoção de carbono amorfo. A atribuição completa das espécies observadas, juntamente com as distâncias encontradas dos planos, encontra-se no Anexo I.

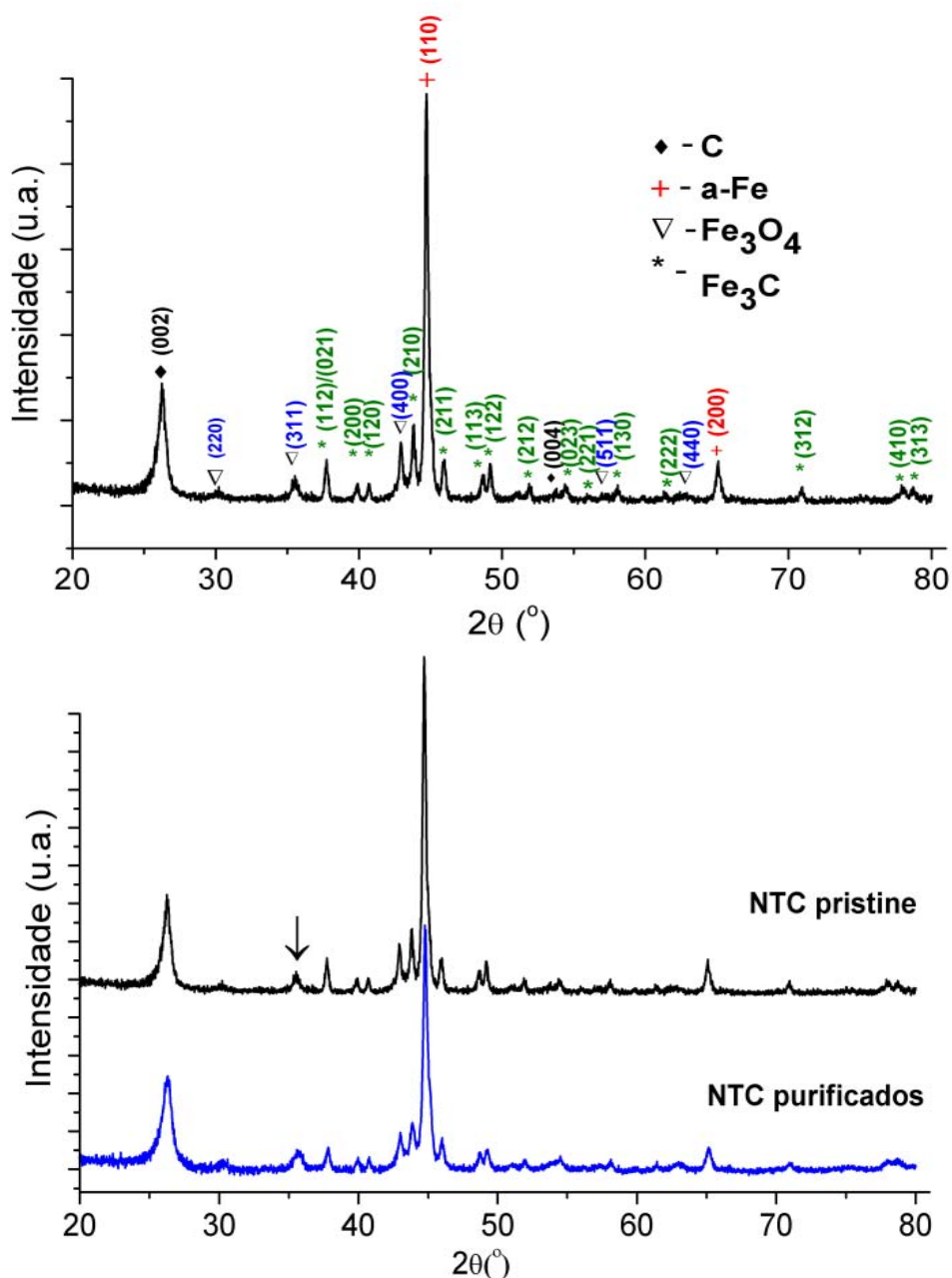


Figura 30. Superior: difratograma de raios X dos NTC *pristine* (não tratados) contendo a identificação dos picos; inferior: comparação entre os difratogramas dos NTC tratados e *pristine*. (não tratados).

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos NTC *pristine* (não tratados) e tratados são apresentadas na figura 31. É verificada a presença de um grande número de NTC e diversas outras estruturas que diminuem de quantidade após o tratamento. Estas estruturas são, possivelmente, carbono amorfo ou grafite, formados durante o processo de síntese. A remoção destas estruturas não se deve exclusivamente ao uso do TFA em tolueno, mas sim de uma combinação do ultrassom e do TFA, que permite obter melhores dispersões de compostos que tendem à agregação, como os NTC. ^[80]

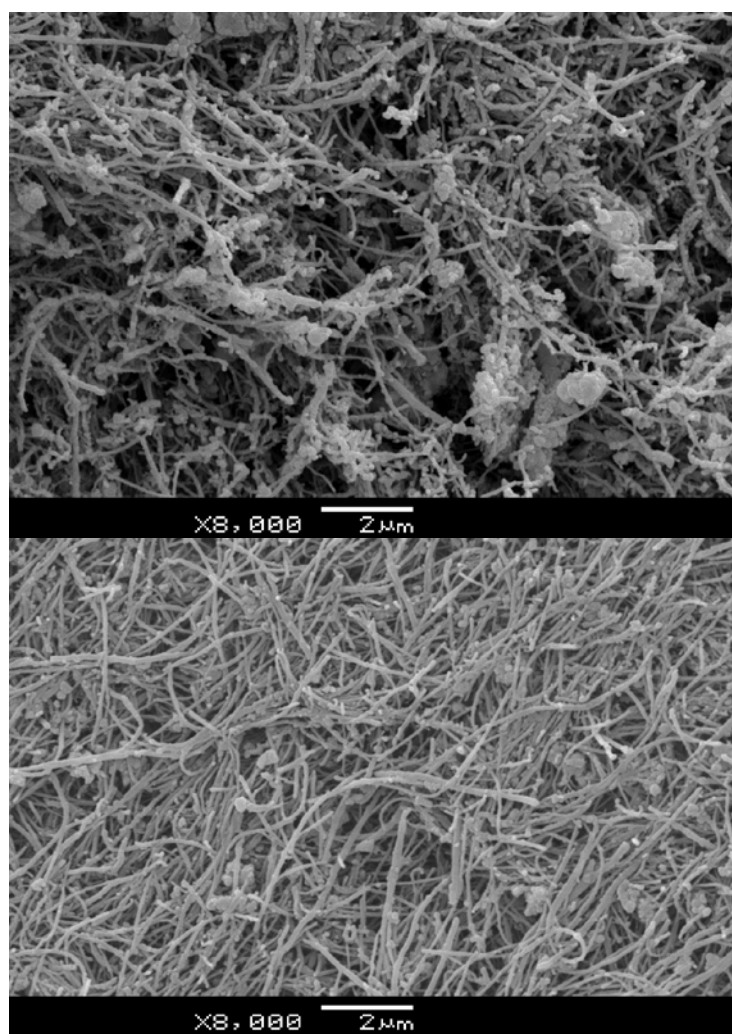


Figura 31. Imagens de MEV: NTC não tratados (superior) e tratados (inferior).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 32) permitem verificar mais claramente a estruturas dos tubos, que apresentam um diâmetro médio de 70 nm. Os comprimentos são variados, apresentando cerca de 4 μm em média. É possível também

verificar a presença das espécies metálicas (regiões mais escuras) identificadas na difração de raios X (Figura 30), que estão localizadas, sobretudo, no interior dos NTC e correspondem ao modelo proposto de crescimento em fase gasosa (Figura 20).

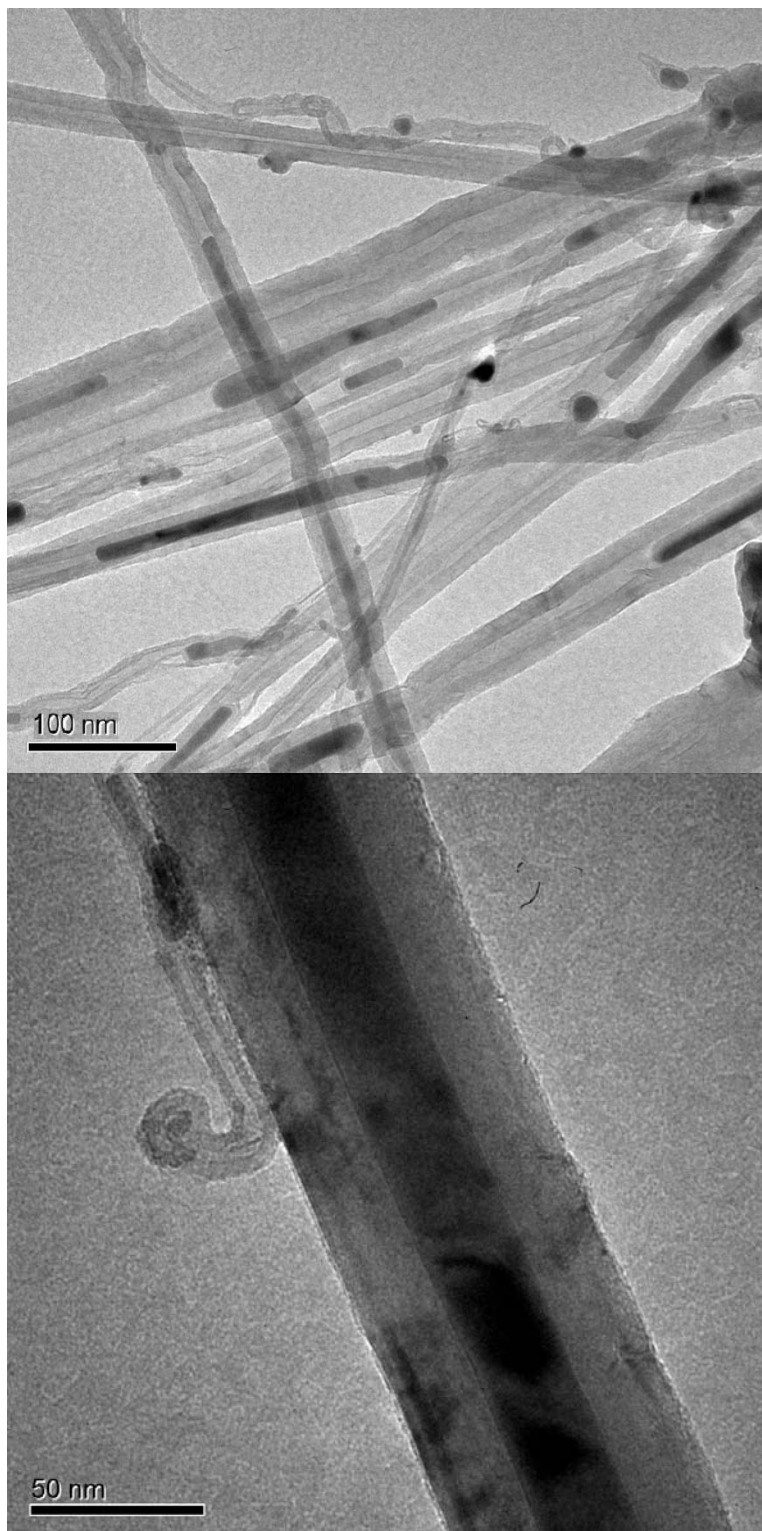


Figura 32. Imagens de MET dos NTC obtidos pelo método CVD.

Verifica-se também nas imagens de MET (Fig. 32 inferior), porções escurecidas localizadas nas paredes do tubo que podem ser devido a espécies metálicas de pequeno tamanho localizados entre as folhas concêntricas de grafeno como também devido as próprias folhas de grafeno tensionadas devido a presença destas espécies metálicas.^[95]

NTC preenchidos com espécies ferromagnéticas (Fe, Ni, Co) apresentam propriedades muito interessantes, uma vez que são formados fios metálicos em escala nanométrica no interior dos tubos que apresentam ainda, a vantagem de serem protegidos da oxidação pelas camadas externas de grafeno.^[134] Nanofios ferromagnéticos possuem elevada coercividade magnética e foram utilizados com êxito em dispositivos de armazenamento de dados.^[135] Além disso, devido ao ambiente confinado no interior dos NTC, as espécies metálicas aprisionadas podem estabilizar fases cristalinas que somente seriam estáveis em elevadas temperaturas.^[136] A presença de espécies metálicas (Fe, óxidos de Fe) na superfície dos NTC e entre as folhas concêntricas nas paredes do tubo podem atuar como sítios reacionais, determinando ou influenciando na formação de nanocompósitos.^[137-138]

4.1.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é extremamente rica na caracterização de NTC e materiais carbonáceos.^[73, 139] Os espectros Raman dos NTC ($\lambda = 632.8$ nm), apresentados na Figura 33, são caracterizados pela presença da banda G em 1588 cm^{-1} , devido a vibrações de estiramento simétrico C-C no plano (modo E_{2g}), e a banda D em 1335 cm^{-1} , modo que se torna ativo no Raman devido à relaxação induzida por defeitos (heteroátomos, vacâncias).^[139-140] Além destas, a banda G', em 2670 cm^{-1} , é um sobretom da banda D, porém não está relacionada a defeitos e sim à cristalinidade da parede gráfica.^[141-143] As bandas D e G' ocorrem devido ao efeito da dupla ressonância, a primeira envolve um fônon e um defeito enquanto que a segunda envolve dois fônons. Devido a este efeito, estas bandas têm sua frequência em função da linha de excitação utilizada. O estudo da quantidade de defeitos nos NTC é acompanhado por uma tendência inversa das bandas D e G', em relação à banda G. Em amostras mais defeituosas, aumenta-se a relação D/G e diminui-se a intensidade da banda G em relação à banda G'.^[144-145]

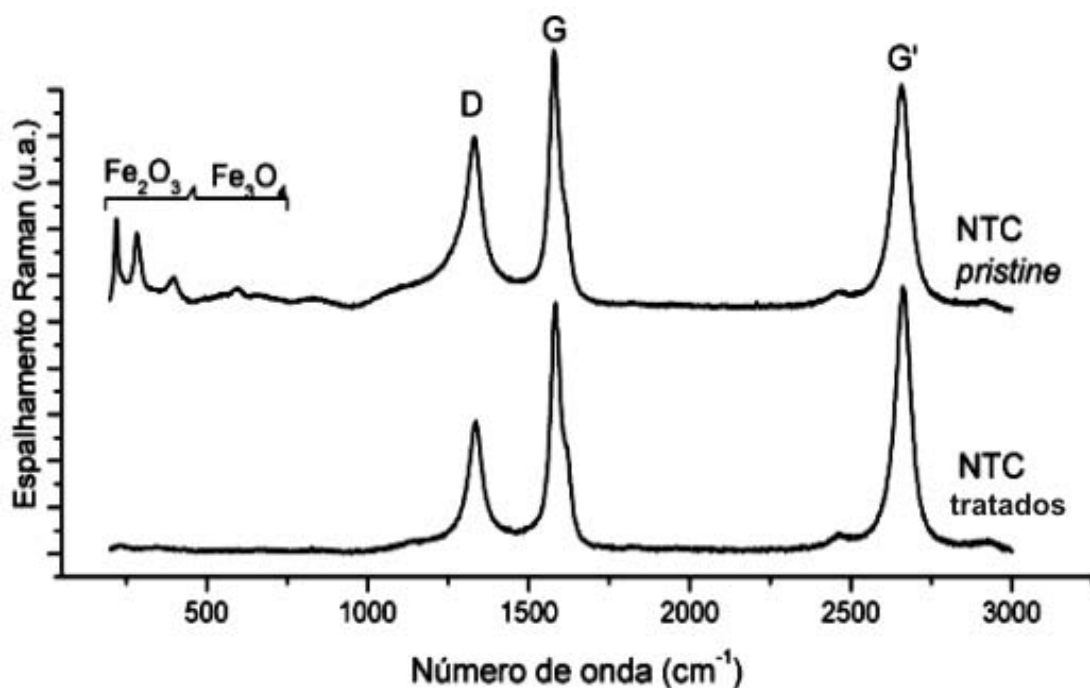


Figura 33. Espectros Raman ($\lambda = 632.8$ nm) dos NTC *pristine* (não tratados) e tratados.

Os espectros dos NTC *pristine* (não tratados) apresentam as bandas características dos NTC, bem como bandas de óxidos metálicos. As bandas em 220, 283, 397 e 591 cm^{-1} correspondem à hematita (Fe_2O_3) e as banda em 665 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} correspondem à magnetita (Fe_3O_4).^[146] A origem dos sinais destes óxidos, nestas intensidades, se deve à presença destas espécies no material que é recolhido juntamente com os NTC.

A partir da análise dos espectros, verifica-se uma redução na relação de áreas das bandas D e G após o tratamento com TFA, indicando material menos defeituoso, o que é atribuído à remoção de carbono amorfo. Dez espectros foram obtidos de cada amostra, utilizando a linha de 632.8 nm (laser vermelho). Um valor médio de relação D/G igual a 1 (desvio padrão de 0,34) foi encontrado para os NTC não tratados, enquanto que um valor de 0,6 (desvio padrão 0,1) foi encontrado para os NTC tratados. Os menores valores de desvio padrão indicam que a amostra está mais homogênea.

A posição e intensidade das bandas D e G' dependem da linha de excitação utilizadas.^[147] Conforme aumenta a energia do laser, menor é a relação de áreas D/G, enquanto a banda D é deslocada para maiores frequências. A diminuição da relação D/G de 1 para 0.6 indica claramente um material menos defeituoso e está de acordo com os valores

encontrados na literatura. Tratamentos fortemente oxidativos, que geram muitos defeitos nas paredes dos tubos, mostram uma relação inversa, tipicamente um aumento de um valor de 0.8 para 1.3. ^[148] Comparar relações D/G de diferentes materiais pode ser complicado, uma vez que NTC podem ser preparados de diversas formas e podem apresentar diversas variações como maior ou menor presença de grupos funcionais, quantidade de espécies metálicas, entre outros.

O mesmo se verifica no aumento de intensidade da banda G' em relação à banda G, mostrando um material mais cristalino (Fig. 33). ^[149-150] Uma banda lateral à banda G de baixa intensidade, chamada de banda D', também induzida por defeitos, não apresentou variações significativas. Esta banda pode estar associada a defeitos específicos das paredes do tubo, indicando que os NTC não estão sendo afetados de forma significativa. ^[151] Não foram observadas variações significativas também nas posições das bandas G e D. Suas variações podem refletir aumento de carbono sp^3 e presença de nanopartículas adsorvidas. ^[151-155]

4.1.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As espécies de carbono foram investigadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O espectro dos NTC *pristine* (não tratados), na Figura 34, apresenta três picos principais, determinados a partir da deconvolução do espectro. O pico de maior intensidade em 284,4 eV corresponde a carbono com hibridização sp^2 , enquanto os picos de mais baixa intensidade em 285,9 e 289,8 eV –deconvolução lorentziana - correspondem a carbonos sp^3 nos grupamentos C-OH e COOH, respectivamente. ^[80, 116] A partir da relação das áreas dos picos, pode-se calcular a proporção entre estas três espécies em 71,5%, 13,6% e 14,9%. A presença destes grupos oxidados deve-se à presença de um pequeno teor de O_2 no argônio, que também ocasiona o aparecimento dos óxidos metálicos.

Após o tratamento, verifica-se que a proporção de carbonos sp^2 diminui em aproximadamente 5%, o que pode estar relacionada à remoção de carbono amorfo, conforme verificado também na relação D/G nos espectros Raman e visualizado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

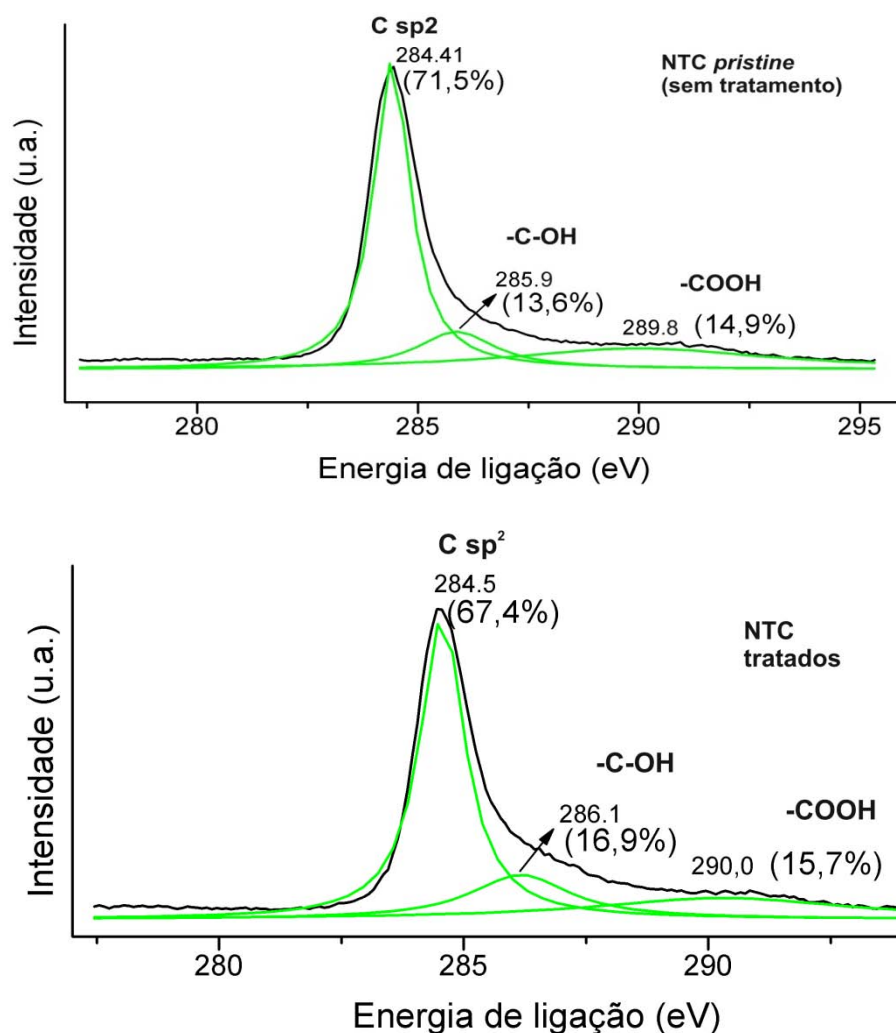


Figura 34. Espectros de fotoelétrons (C 1s) dos NTC *pristine* (gráfico superior) e tratados (gráfico inferior), corrigidos por linha base. Deconvolução dos espectros em curvas lorentzianas apresentam as diferentes espécies de carbono nas amostras.

4.1.5. Análise termogravimétrica

A Figura 35 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) dos NTC antes e após o tratamento com TFA, bem como as respectivas derivadas das curvas de perda de massa. Para os NTC não tratados, observa-se uma perda de massa de 62,8% entre 476 e 536° C, devido à oxidação dos NTC a CO₂. Os 37,2% restantes de massa se devem às espécies de Fe, presentes na amostra de NTC. A temperatura de oxidação dos NTC, definida como sendo o máximo da curva da derivada (dM/dT_{\max}) foi de 514,4° C. Após o tratamento, a temperatura de oxidação permanece praticamente a mesma (515,8° C). Nota-se na curva de perda de massa dos NTC tratados, uma perda de 5,7% até 300° C, que pode

ser devido a solventes ou espécies adsorvidas. A perda de massa relativa à oxidação do carbono foi de 61,1% e a quantidade de resíduo remanescente de 33,1%, o que indica a remoção de parte das espécies de Fe presentes na amostra não-tratada. Um aumento de massa observado na curva dos NTC não tratados, próximo à 400° C, corresponde à oxidação de ferro metálico.^[156]

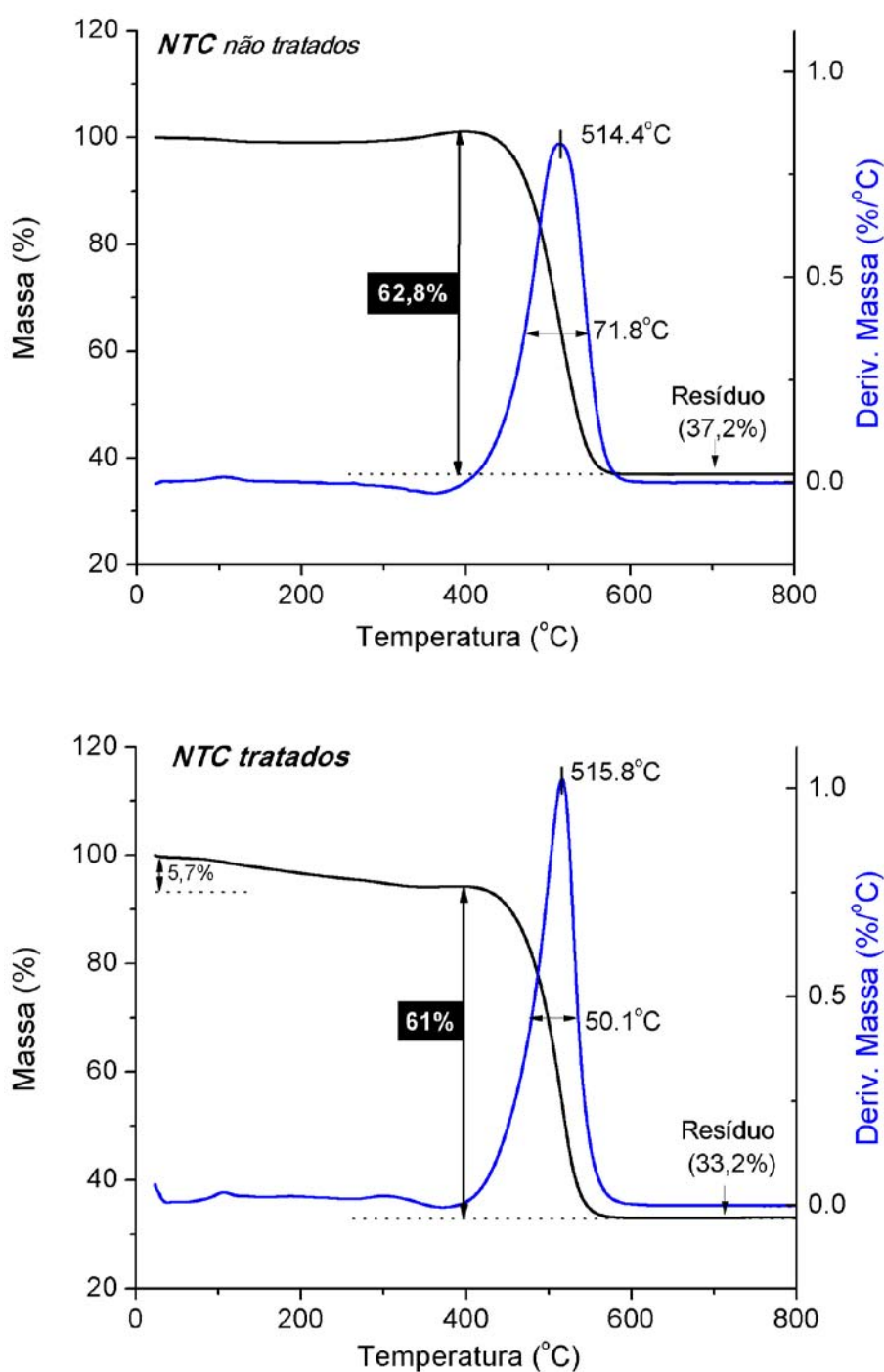


Figura 35 . Curvas de perda de massa dos NTC por análise termogravimétrica e sua derivada em relação à temperatura.

A derivada da curva de perda de massa é utilizada para estimar a temperatura de oxidação e definir os eventos de perda de massa. A temperatura de oxidação dos NTC depende de diversos fatores como a presença de partículas carbonáceas e outras formas de carbono (carbono amorfo, grafite). A derivada permite também verificar que há somente um evento ocorrendo na oxidação dos NTC. No entanto, a curva para os NTC tratados apresenta-se mais estreita, com uma variação de 21° C na largura a meia altura do pico de oxidação dos NTC. Este resultado indica que a presença de outras espécies de carbono, que contribuiriam para o alargamento do pico de oxidação (ou seja, uma variedade de temperaturas de oxidação), torna-se menos pronunciada na amostra de NTC tratados, indicando uma amostra mais pura. Os valores da temperatura de oxidação semelhantes indicam que as espécies removidas no tratamento apresentam estrutura semelhante aos NTC.^[99]

4.2. Nanocompósitos Polianilina/NTC

4.2.1 Síntese

Os nanocompósitos foram obtidos em um sistema líquido-líquido água/tolueno. Após 22h de reação sob agitação magnética, as sínteses contendo NTC e anilina levaram à formação de um nanocompósito de cor esverdeada e transparente, localizado junto ao plano interfacial, como apresentado na Figura 36.



Figura 36. Fotografias de béquer com filme de nanocompósito NTC-Polianilina localizado na interface água-tolueno.

As diferentes amostras de NTC:anilina são sintetizadas mantendo fixa a quantidade de NTC e variando a quantidade de monômero. Desta forma, evitou-se o uso de dispersões muito concentradas para obter nanocompósitos com elevado conteúdo de NTC. Os NTC são materiais que não formam dispersões muito estáveis, sendo sempre obtidas mediante o uso de banhos de ultrassom. O uso de dispersões muito concentradas de NTC (sínteses “1:8 conc” e “1:8 conc-np”) na síntese de nanocompósitos levou a materiais extremamente heterogêneos, com porções separadas de NTC e polímero. O uso de NTC não tratados também resultou em uma maior heterogeneidade do material, como verificado por espectros Raman obtidos em diferentes regiões do material.

Um fato interessante relacionado à síntese *in situ* do polímero é que nas concentrações altas de anilina (sínteses PAni-60, 1:100 e 1:32), além do filme formado na interface, uma dispersão verde estável é observada na fase aquosa, formando um sólido verde (polianilina), quando separado. Este material é ausente nas sínteses com pouca quantidade de monômero (sínteses 1:4, 1:8 e 1:16), mostrando que a formação do filme ocorre preferencialmente em relação a este material. As sínteses de polímero com a presença dos NTC mostrou o aparecimento das cores azul e verde, características da polimerização, em menores tempos, quando comparado com as sínteses similares sem a presença dos NTC, o que é um indício qualitativo de que a presença dos NTC afeta a cinética da reação de polimerização.

A agitação magnética mostrou-se essencial para a formação do filme. Realizando as mesmas sínteses sem agitação ocorre a formação de um material disperso na fase aquosa, semelhante ao encontrado nas sínteses com agitação com alta concentração de monômero. Não há formação de filme, exceto um material que permanece na parede do balão (analisado posteriormente).

Os filmes localizados na interface mostraram-se bastante estáveis. Submetendo o filme já formado a agitação, é observada a total ruptura do filme. Entretanto, suspendendo a agitação, as partículas se re-organizam e o filme volta à sua integridade original. Verifica-se que o filme tem maior afinidade ao tolueno, uma vez que o mesmo se curva em relação à fase orgânica, subindo pelas paredes do balão. A inserção de solventes de polaridade intermediária (e.g., acetona, etanol) rompe o filme momentaneamente, mostrando que a presença de uma interface polar-apolar é necessária para a estabilidade do filme. Com base nestas informações, foi possível remover o filme da interface a partir da inserção de um substrato na fase aquosa inferior (conforme esquematizado na Figura 29), no qual o mesmo foi erguido, deslocando uma porção do filme sobre este substrato. Os

filmes, quando removidos da interface, ainda permanecem com água e tolueno, secando após alguns minutos. A camada de filme pode, ainda, dobrar sobre si mesmo, permanecendo desta forma se o sistema é deixado para secar. Isto indica que o material é estável como filme, não se misturando e formando nova camada. Estando ainda úmido, estas dobraduras dos filmes podem ser espalhadas com ajuda de uma espátula, formando um filme contínuo e estendido. O nanocompósito, portanto, já é formado como filme, excluindo uma etapa de processamento necessária a materiais compósitos envolvendo NTC. As técnicas utilizadas para caracterizar os nanocompósitos foram realizadas, quando possível, diretamente destes filmes.

Na figura 37 encontra-se uma imagem dos filmes dos nanocompósitos contendo diferentes relações PAni/NTC, depositados sobre substratos circulares de vidro. A transparência e qualidade ótica dos filmes podem ser facilmente observadas. A cor verde dos filmes indica a formação da polianilina em sua forma condutora, o sal esmeraldina. Nota-se que com o aumento da quantidade de NTC nos nanocompósitos (da esquerda para direita na Figura 37), a cor verde torna-se menos pronunciada e os filmes tornam-se mais acinzentados.

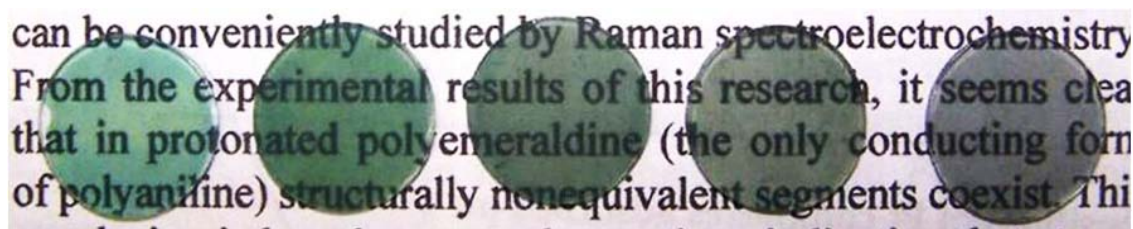


Figura 37. Fotografia dos filmes dos nanocompósitos depositados sobre substratos circulares de vidro. Amostras 1:100, 1:32, 1:16, 1:8 e 1:4 são apresentadas da esquerda para direita.

4.2.2. Espectroscopia Raman

Os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia Raman utilizando as linhas de excitação no verde e no vermelho (514,3 e 632,8 nm). O conjunto de espectros é apresentado nas Figuras 38 e 39. O estudo por espectroscopia Raman ressonante é bastante rico em informações, visto que determinados conjuntos de bandas permitem obter informações sobre o estado de oxidação, dopagem, reticulação e conformação das cadeias. [21, 157-158] As atribuições encontradas na literatura para as bandas da polianilina são obtidas a partir de estudos teóricos, análise de espectros mediante substituição isotópica (^2H , ^{14}N), técnicas espectroeletróquímicas e através do estudo de oligômeros de anilina. [159-161]

A existência de grupos cromóforos nos diferentes estados de oxidação, bases e sais da polianilina, torna os espectros não somente dependentes destes fatores, mas também da linha de excitação utilizada (efeito ressonante).^[162] No sal esmeraldina, é conhecido que a utilização da linha azul (457,9 ou 488 nm) aumenta a intensidade das bandas relacionadas às porções reduzidas, enquanto a linha vermelha (632,8 ou 676,4 nm) aumenta a intensidade das bandas associadas às porções oxidadas. A linha verde (514,3 nm), por sua vez, permite obter maior uniformidade na intensidade dos espectros, tanto em relação às formas oxidadas quanto reduzidas.^[163] O aumento de intensidade quando a linha de excitação coincide com as transições eletrônicas se deve à criação de estados excitados que são mais duradouros do que seriam se a linha não coincidisse, ocasionando uma variação maior na polarizabilidade e conseqüentemente na intensidade dos modos vibracionais.^[164] A posição das bandas em função da linha de excitação (dispersão Raman) é outro fator que deve ser considerado no estudo dos espectros Raman. Poucos estudos relacionados a este fenômeno foram realizados.^[165]

O espectro Raman obtido diretamente dos filmes mostra bandas características da polianilina na forma sal esmeraldina, em ambas as linhas de excitação, além das bandas D, G e G' dos NTC, discutidos anteriormente. Nota-se claramente a mudança do perfil das bandas entre 1000 e 2000 cm^{-1} nas linhas verde e vermelha. Além disso, é verificado a intensificação das bandas do polímero na linha vermelha (efeito ressonante), quando comparado com a banda G' dos NTC

As principais bandas do sal esmeraldina (polímero puro) encontradas na linha verde, são as seguintes (Figura 36):^[21, 163, 166] 1192 e 1166 cm^{-1} , correspondentes às deformações $\beta(\text{C}-\text{H})$ em anéis benzenóides e quinóides, respectivamente, 1252 cm^{-1} correspondendo ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$ no sal esmeraldina, duas bandas próximas em 1319 e 1340 cm^{-1} , que se devem ao estiramento $\nu(\text{C}\sim\text{N}^{*+})$, onde \sim representa ligação intermediária entre simples e dupla, 1485 cm^{-1} devido ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ em unidades quinóides diimina desprotonadas, 1516 cm^{-1} devido ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ em unidades quinóides protonadas (bipôlarons), 1586 cm^{-1} correspondendo ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ em anéis quinóides e 1620 cm^{-1} que se deve ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{C})$ em anéis benzenóides.

Nos espectros dos nanocompósitos é verificado claramente o aumento de intensidade das bandas G e G', conforme aumenta o conteúdo de nanotubos. É observado também que o aumento de NTC nas amostras promove algumas alterações nas posições e intensidades de alguns modos de vibração da polianilina, indicando interação química entre os componentes. Nas amostras com pouca quantidade de NTC, os espectros Raman são

semelhantes aos do polímero puro (nanocompósitos 1:100 e 1:32). Os espectros do polímero puro obtido na interface e do polímero obtido da dispersão aquosa mostrou-se semelhante. A tabela completa de atribuição das bandas encontradas se encontra no Anexo II.

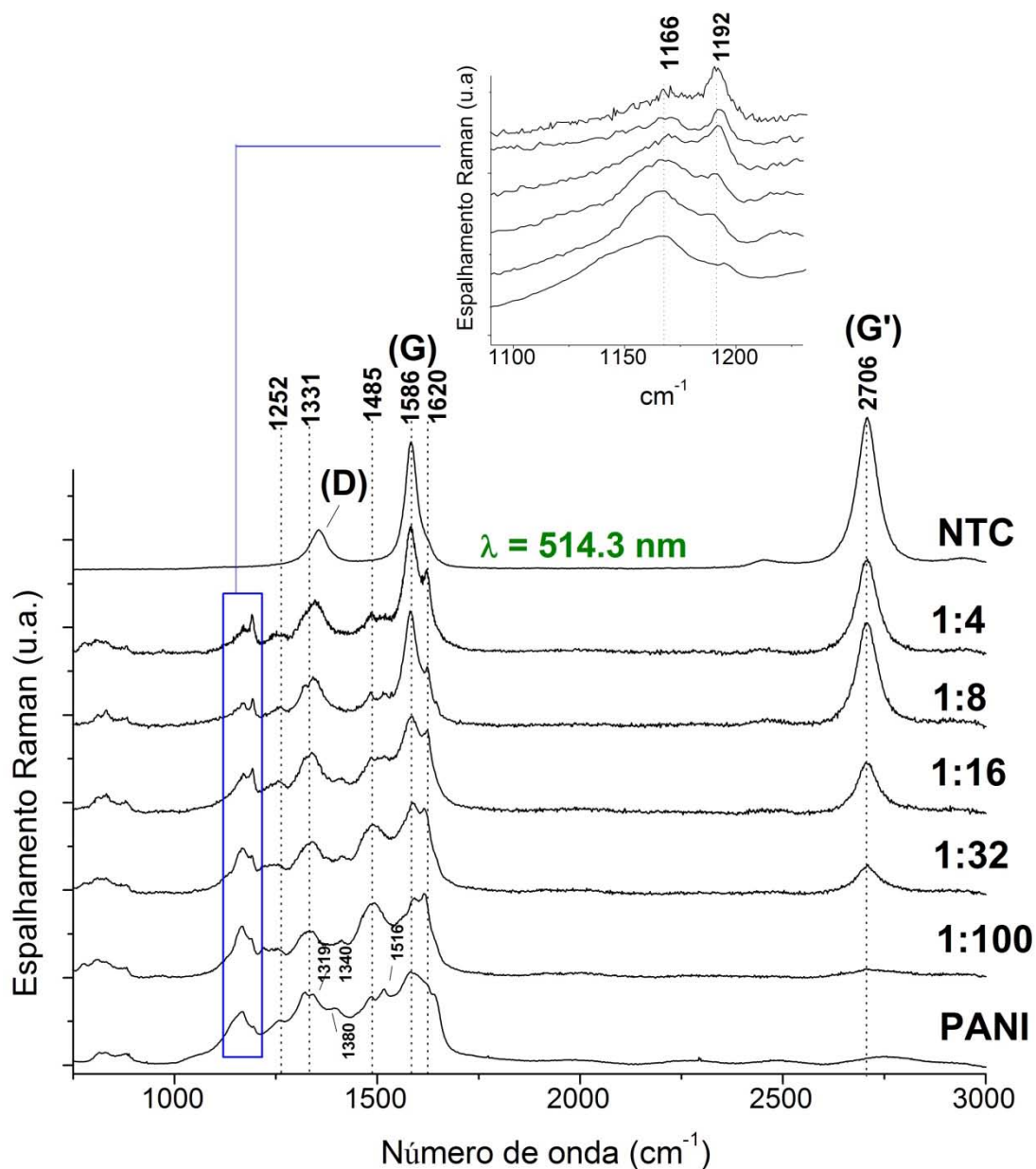


Figura 38. Espectros Raman ($\lambda = 514,3 \text{ nm}$) dos filmes de polianilina, NTC e nanocompósitos. Detalhe mostra a posição da banda de deformação C-H.

Os espectros revelam informações importantes a respeito da interação entre os componentes. As bandas da polianilina em 1166 e 1192 cm^{-1} servem como marcadores que indicam o estado de oxidação global do polímero ou o tipo de portador (pôlarons ou

bipôlarons) presente. ^[21] Nas bases do polímero, esta vibração de deformação C-H é encontrada em 1181 cm⁻¹ na leucoesmeraldina (forma mais reduzida) e 1157 cm⁻¹ na pernigranilina (forma mais oxidada). Na forma condutora, esta vibração é encontrada em 1189 cm⁻¹ para o retículo polarônico (anéis benzenóides) e 1165 cm⁻¹ para a forma bipolarônica (anéis quinóides).^[21] No detalhe da figura 38, é possível verificar que o aumento de NTC nos compósitos leva ao aumento de intensidade da banda em 1192 cm⁻¹ (relativo à banda em 1166 cm⁻¹), portanto ao aumento de portadores do tipo polarônico nos nanocompósitos em relação ao polímero puro, o que significa dizer que na presença dos NTC, o polímero está mais condutor. O modo em 1252 cm⁻¹ também está relacionado à dopagem, porém sua baixa intensidade não permite verificar tendências de forma clara.

As bandas em 1319-1340 cm⁻¹ no laser verde, conhecidas como bandas polarônicas, representam bandas largas e sua intensidade reflete o número de portadores. No entanto, não é possível obter medida de sua intensidade visto que estas são influenciadas pela banda D dos NTC. O desdobramento desta banda é associado a diferentes tipos de portadores, sendo os valores em 1340 cm⁻¹ atribuído à pôlarons deslocalizados, enquanto que os valores em 1310 cm⁻¹ correspondem ao chamado retículo polarônico, isto é, dois pôlarons localizados por unidade de repetição do polímero.^[167] Este desdobramento pode estar relacionado a diferentes porções do polímero. Estudos do espectro Raman em polianilina com dopagem secundária, no qual as cadeias estão mais estendidas, mostraram que estas bandas coalescem em 1336 cm⁻¹, indicando um único tipo de portador.^[27, 168] Estudos espectroeletróquímicos Raman demonstraram que o crescimento desta banda é acompanhado por uma diminuição simultânea da banda próxima a 1480 cm⁻¹, o que é observado nos espectros obtidos dos nanocompósitos conforme o conteúdo de NTC aumenta (a banda em 1485 cm⁻¹ diminui de intensidade e desloca-se para 1516 cm⁻¹). Logo, estas informações também indicam que os NTC induzem a formação de uma polianilina mais condutora.^[163]

Uma banda lateral (ombro) em 1380-1390 cm⁻¹ é somente observada no polímero puro e nos nanocompósitos com baixa proporção de NTC (1:100 a 1:16). Esta mesma banda também é encontrada nos espectros da linha vermelha em 1380 cm⁻¹ (a ser discutido a seguir). Bandas nestas frequências já foram atribuídas a pôlarons isolados deslocalizados, indicando alta condutividade. Entretanto, dados mais recentes sugerem que esta atribuição não é correta, sendo tal banda relacionada com a formação de cadeias contendo nitrogênio terciário, em estruturas semelhantes a anéis oxazina e fenazina, que indicam reticulação do

polímero. ^[168-169] A ausência destas bandas nos espectros dos nanocompósitos com maior quantidade de NTC indica que as cadeias são menos reticuladas nestas amostras.

Os anéis quinóides possuem duas bandas de estiramento no anel, correspondendo a $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1585 cm^{-1} e $\nu(\text{C}-\text{C})$ em 1555 cm^{-1} . O estiramento em anéis quinóides geralmente só é caracterizado pela primeira banda, uma vez que a segunda é pouco intensa. No entanto é observado um ombro da banda em 1586 cm^{-1} (1557 cm^{-1}) somente no polímero puro e nos espectros das amostras 1:100 e 1:32, não sendo notado no espectros de 1:16, 1:8 e 1:4. Nota-se nos espectros que a banda em 1620 cm^{-1} torna-se definida, porém uma comparação das bandas dos anéis quinóides e benzenóides no polímero, nesta linha de excitação, são dificultadas pela interferência da banda G (em 1583 cm^{-1}). Os resultados obtidos dos espectros Raman indicam que os NTC têm o efeito de estabilizar a forma polarônica da polianilina.

Os espectros na linha vermelha (Figura 39) apresentam um perfil bastante diferente do encontrado na linha verde. É observado que são intensificados todos os modos de vibração correspondentes às porções oxidadas: 1166 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} e 1585 cm^{-1} . Além disso, devido a este efeito ressonante no polímero, as bandas dos NTC praticamente não são detectadas, exceto nas amostras que estão presentes em grande quantidade (1:8 e 1:4), mesmo assim em baixa intensidade.

Da mesma forma que o observado na linha verde, o aumento da quantidade de NTC nos nanocompósitos acarreta correspondentes alterações nos modos do polímero: (i) as bandas de deformação C-H centradas em 1165 cm^{-1} - no polímero puro - sofrem um deslocamento para 1172 cm^{-1} nos espectros dos nanocompósitos. Deslocamento para maiores números de onda indica mais pôlarons na PANi; (ii) a banda em 1485 cm^{-1} diminui de intensidade e sofre um deslocamento para 1518 cm^{-1} , como nas formas altamente dopadas da PANi; (iii) a banda em 1622 cm^{-1} torna-se mais definida; (iv) a banda em 1466 cm^{-1} (ombro), presente somente na linha vermelha e atribuída a vibração C=N em anéis quinóides, diminui de intensidade. Estas últimas alterações (diminuição de intensidade em 1466 cm^{-1} e aumento em 1622 cm^{-1}) estão de acordo com uma estrutura mais polarônica da PANi; ^[102, 169] (v) as bandas centradas em 1335 cm^{-1} apresentam baixa intensidade no polímero puro e, gradativamente, é observado o aumento de sua intensidade, e desdobramento em 1322 e 1339 cm^{-1} . Este desdobramento possivelmente se deve à presença de um polímero sujeito a diferentes ambientes, aqueles mais próximos aos NTC (com maior interação) e mais afastados (menor interação).

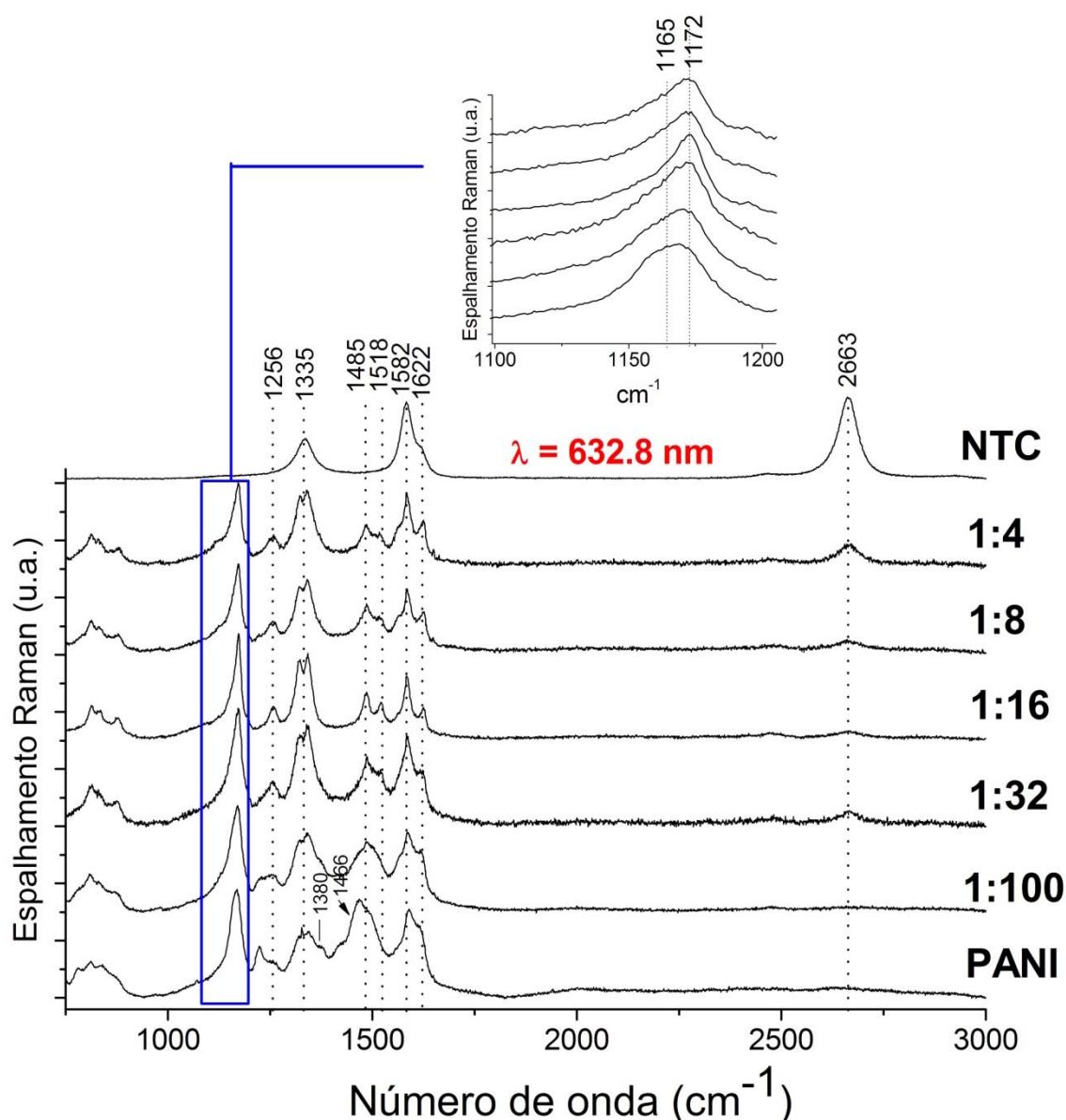


Figura 39. Espectros dos nanocompósitos PANi/NTC na linha de excitação vermelha (632,8 nm). Detalhe mostra a posição da banda de deformação C-H.

Os espectros Raman coletados com as duas linhas de excitação concordam, pelos deslocamentos e mudanças de intensidade, que os NTC promovem a estabilização da forma polarônica da polianilina, apresentando o efeito de suprimir bandas relacionadas à forma bipolarônica, o que pode estar relacionado a uma interação seletiva dos NTC com os anéis quinóides da PANi. Este tipo de interação já foi observada em outros trabalhos de espectroscopia Raman em nanocompósitos de NTC e polianilina dopada. ^[102, 170] Cochet e colaboradores observaram as mesmas alterações na linha verde com o aumento de NTC

(diminuição de 1485 cm^{-1} e desdobramento da banda $1160\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$), sugerindo a formação de um complexo de transferência de carga polianilina-NTC. Tais dados foram comparados com espectros na região do infravermelho (FTIR) e mostraram algumas diferenças notáveis que serão analisadas posteriormente.

Outra análise por espectroscopia Raman foi o efeito dos NTC nas bandas de reticulação da polianilina. As cadeias da polianilina podem sofrer reticulação, isto é, ligações cruzadas entre cadeias paralelas do polímero, dando origem a estruturas do tipo fenazina e oxazina. Um esquema de reticulação entre cadeias de polianilina é apresentado na Figura 40. Estruturas reticuladas são obtidas como produto de degradação térmica da polianilina e comprometem fortemente a condutividade do polímero.¹⁶⁸ O estudo voltamétrico da polianilina também permite identificar processos redox associados a estas estruturas reticuladas, conforme será analisado na seção 4.2.8.

As estruturas reticuladas do tipo fenazina e oxazina apresentam bandas no espectro Raman em aproximadamente 574 , 1381 e 1643 cm^{-1} . Quanto maior o grau de reticulação, maior é a intensidade destas bandas, embora seja reportado na literatura que as bandas não aumentam proporcionalmente.^[168, 171-172] Espectros Raman da PANi e do nanocompósito 1:4 (material com maior quantidade de NTC) foram coletados submetendo as duas amostras ao mesmo tempo de irradiação do laser (5,5 minutos a $0,23\text{ mW}$ de potência). Os espectros são apresentados na Figura 41.

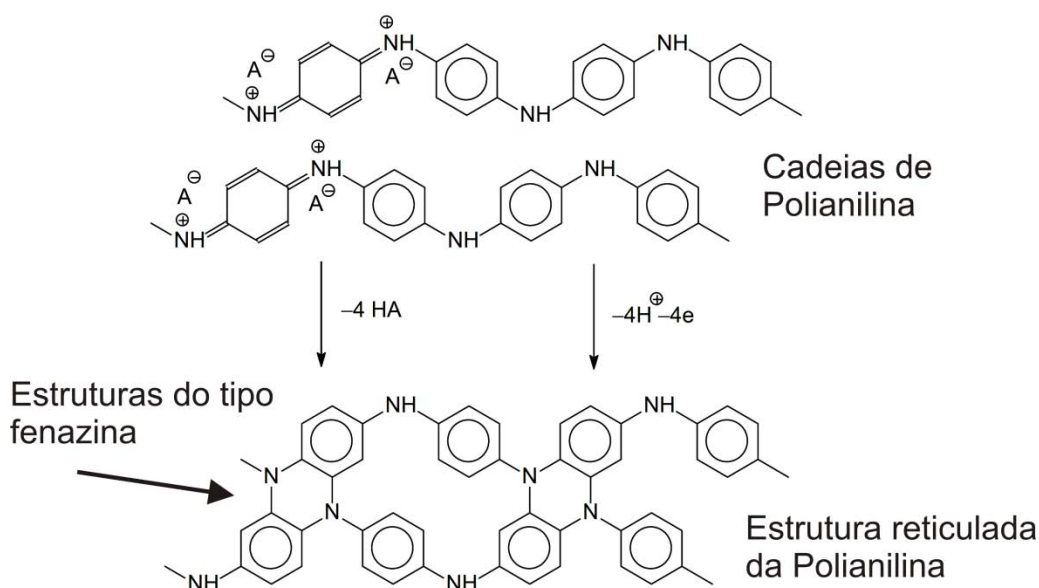


Figura 40. Esquema de formação da estrutura reticulada da polianilina na forma de estruturas do tipo fenazina.

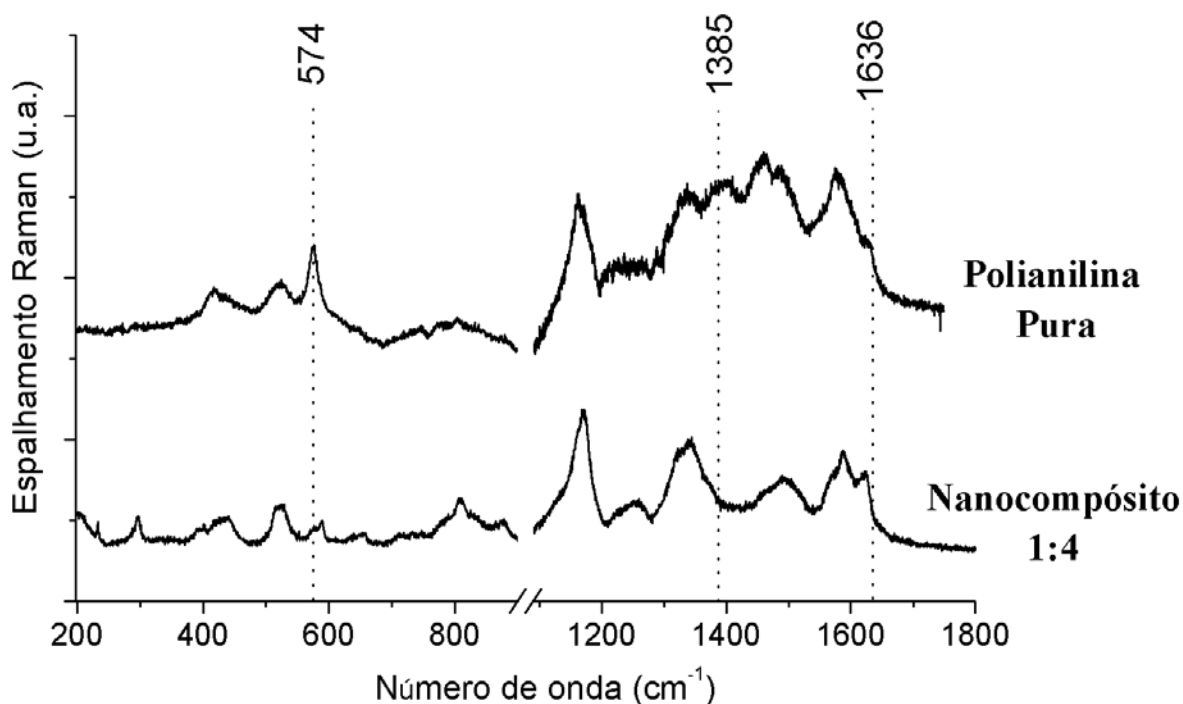


Figura 41. Espectros Raman ($\lambda=647,1$ nm) da PAni pura e do nanocompósito 1:4 obtidos após aproximadamente 5 minutos de irradiação com laser a 0,23 mW.

O espectro do nanocompósito 1:4 não apresenta as bandas de reticulação em 574, 1385 e 1636 cm^{-1} na mesma intensidade observada no espectro da PAni pura. Este fenômeno pode estar associado ao fato de que os NTC podem dissipar o calor devido à irradiação do laser, não levando ao aquecimento local que deve ocorrer com o polímero puro ou simplesmente devido à formação de uma fase da polianilina mais estável devido aos NTC. De qualquer forma, estes dados demonstram que os nanocompósitos apresentam-se mais resistentes à reticulação em relação ao polímero puro.

Os espectros Raman na região de baixa frequência (200-1000 cm^{-1}) são sensíveis à variações na estrutura e conformação das cadeias poliméricas da polianilina.^[173] Os espectros obtidos com a linha vermelha estão dispostos na Figura 42 e mostram um estreitamento das bandas da PAni em altas proporções de NTC, indicando uniformidade na energia dos modos vibracionais relacionados e, conseqüentemente, maior uniformidade na estrutura do polímero.

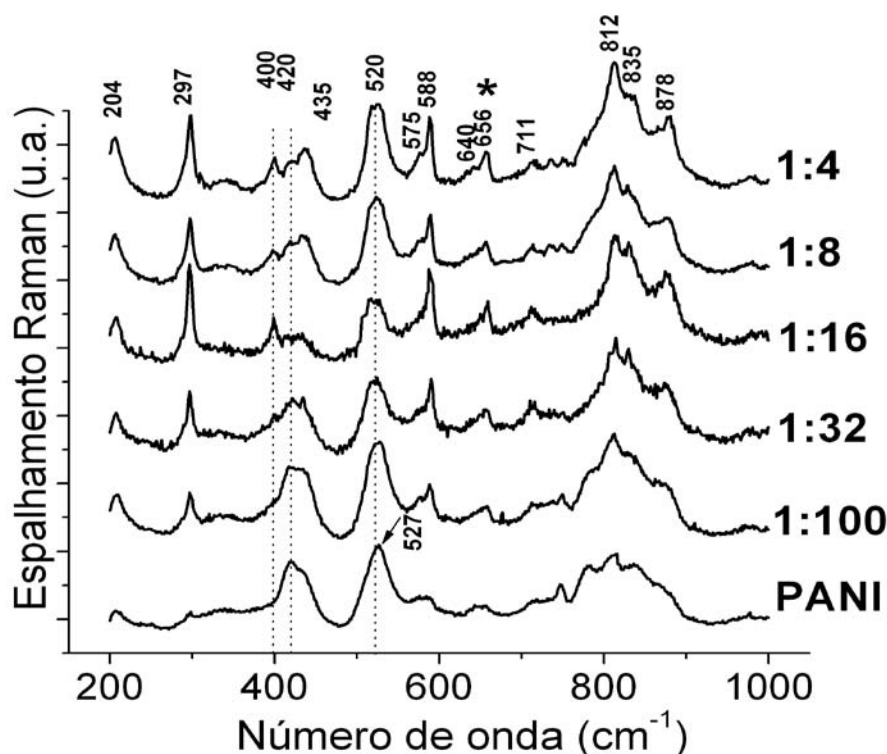


Figura 42. Espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência (linha vermelha). * indica banda do grupo sulfato.

A presença de bandas intensas em 204 e 297 cm^{-1} , ambas relacionadas à deformação $\text{C}_{\text{anel}}\text{-N-C}_{\text{anel}}$, identificam o polímero como pertencente ao tipo cristalino ES-I (sal esmeraldina tipo I).^[173] Estas bandas possuem intensidades baixas na PANi pura e sofrem um aumento de intensidade com o aumento da quantidade de NTC nos nanocompósitos. Outras informações importantes extraídas dos espectros presentes na Figura 39 são as seguintes: - as bandas em 420 e 527 cm^{-1} na PANi pura são atribuídas a deformações fora do plano C-C e são bastante sensíveis às mudanças conformacionais da cadeia polimérica.^[173] Estas bandas são deslocadas para 400 e 520 cm^{-1} , respectivamente, pelo aumento da quantidade de NTC. De acordo com dados teóricos e experimentais,^[27, 173] os deslocamentos destas bandas para menores números de onda (420-400 cm^{-1} e 527-520 cm^{-1}) indicam menores ângulos de torção $\text{C}_{\text{anel}}\text{-N-C}_{\text{anel}}$, indicando, portanto, que os NTC têm o efeito de estabilizar cadeias mais planares de polianilina, conforme esquematizado na Figura 43; - as bandas em 812, 835 e 878 cm^{-1} são atribuídas a modos de vibrações *wag* C-H dos anéis aromáticos e são igualmente sensíveis aos ângulos de torção entre dois anéis da PANi.^[27] Todos estes modos são claramente observados nas amostras contendo altas quantidades de NTC (1:4, 1:8, 1:16 e 1:32) e são pouco definidos e

alargados nos espectros do polímero puro e da amostra 1:100 (a banda em 878 cm^{-1} , por exemplo, não é observada nestes dois últimos espectros), sugerindo a mistura de vários ângulos de torção (característico de cadeias não alinhadas) na ausência de quantidades significativas de NTC. Este efeito também foi observado quando PANi-CSA é exposta a vapores de *m*-cresol, no processo de dopagem secundária; ^[41] - a banda em 656 cm^{-1} se deve a modos de deformação assimétrica do grupo sulfato, contra-íon da estrutura dopada da PANi. ^[169, 174]

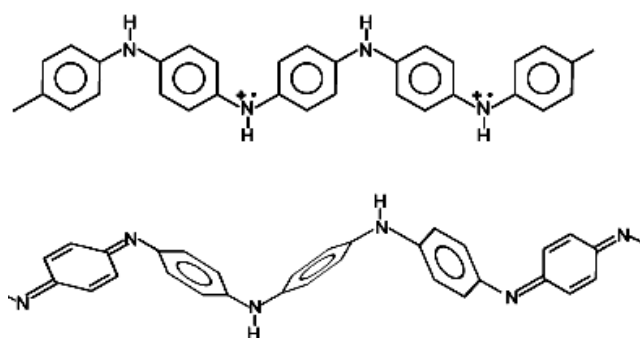


Figura 43. Esquema representando estruturas de cadeias de polianilina com diferentes ângulos de torção. Cadeias mais planares são representadas na parte superior.

Em resumo, os resultados obtidos na região de menores frequências dos espectros Raman indicam claramente que a presença dos NTC induzem a polianilina com conformação de cadeias mais planares, provavelmente devido à interação com os NTC detectada na região de maior frequência dos espectros, conforme será discutida posteriormente na seção 4.2.10, após a discussão das demais técnicas de caracterização.

4.2.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho também foi utilizada para caracterizar os filmes obtidos. Não foi possível coletar os espectros diretamente dos filmes, pois os substratos de vidro absorvem a radiação infravermelha. A deposição dos filmes em cristais de seleneto de zinco (ZnSe) não mostraram espectros satisfatórios, apresentando muito ruído. As amostras dos filmes foram então pulverizadas e maceradas em KBr e os espectros foram obtidos no modo clássico de transmissão. Os espectros estão apresentados na Figura 44. Verifica-se a presença das bandas características do sal esmeraldina: 1106 cm^{-1} ,

correspondente a estiramento $\nu(\text{C}-\text{N}^+=\text{C})$, 1240 cm^{-1} , estiramento do cátion radical $\nu(\text{C}^+-\text{N}^{*+})$ e 1300 cm^{-1} , estiramento $\nu(\text{C}\sim\text{N})$ em plarons deslocalizados. Os modos em 1476 e 1566 cm^{-1} correspondem às vibrações específicas relacionadas aos estiramentos nos anéis benzenóide e quinóide, respectivamente, e são utilizados para estimar o grau de oxidação do polímero.^[166] A banda em 1106 cm^{-1} , por sua vez, está relacionada à formação de cargas na cadeia e, portanto, à condutividade do polímero. A presença de diferentes dopantes também define a posição destas bandas. A partir dos espectros, pode-se identificar também a presença do grupo sulfato pela presença das bandas em 464 , 586 e 618 cm^{-1} , relacionadas à dopagem do polímero pelo ácido sulfúrico.^[159, 166] O espectro infravermelho dos NTC apresenta, em baixa intensidade, a presença da banda em 1590 cm^{-1} , modo E_{1u} , correspondente a vibrações $\text{C}=\text{C}$ de carbonos com hibridização sp^2 .^[175]

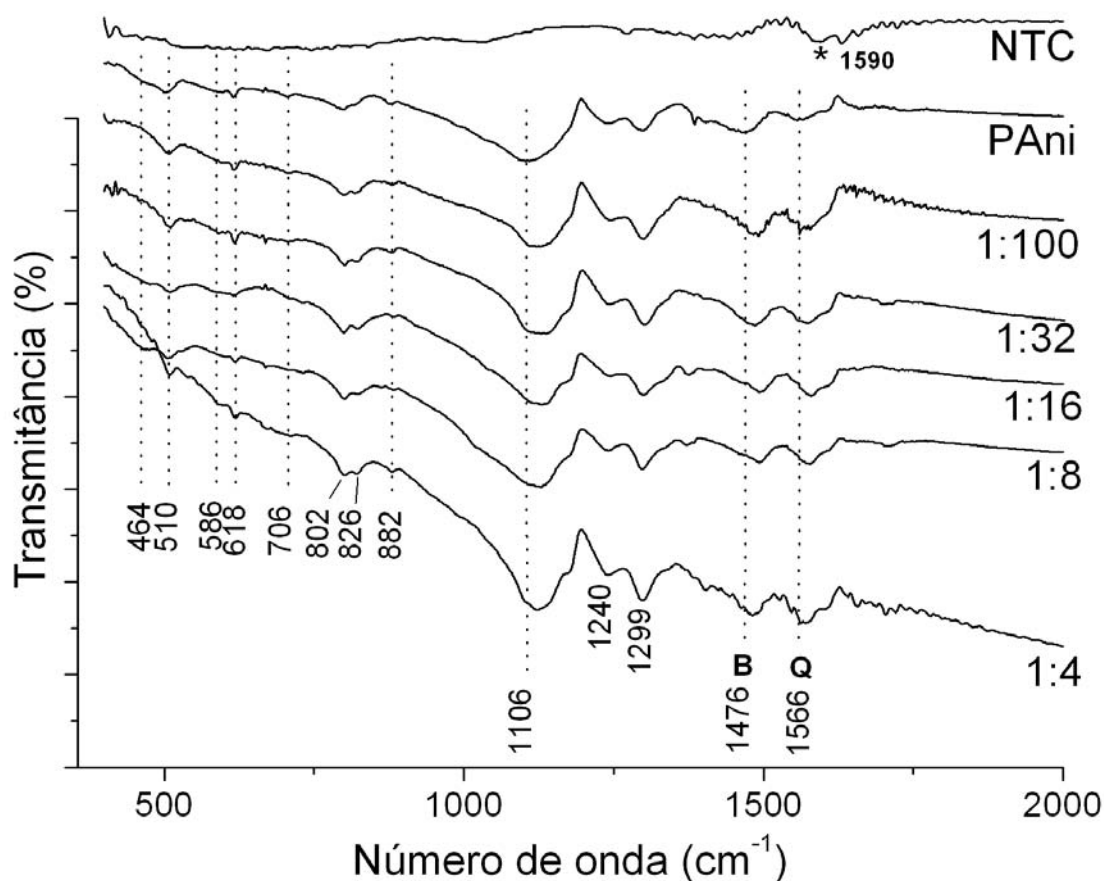


Figura 44. Espectros no infravermelho no modo transmissão. Bandas de estiramento quinóide e benzenóide identificadas por B e Q, respectivamente

A dopagem (protonação) das cadeias tem um efeito bem conhecido nas bandas em 1106 , 1476 e 1566 cm^{-1} . Conforme se procede a protonação, é verificado o deslocamento

de todas estas bandas para o vermelho, acompanhado pelo aumento de intensidade da banda dos anéis benzenóides em 1476 cm^{-1} (marcado com B na Figura 44) em relação à banda dos anéis quinóides, em 1566 cm^{-1} (marcado com Q na Fig. 44), devido à formação de pôlarons na cadeia. Nos nanocompósitos, conforme aumenta o conteúdo de NTC, são verificadas alterações inversas. O modo em 1106 cm^{-1} se desloca para o azul (1106 para 1128 cm^{-1}) e as bandas de estiramento dos anéis quinóides e benzenóides apresentam o mesmo comportamento, 1476 para 1496 cm^{-1} e 1566 para 1579 cm^{-1} (indicado pelas retas pontilhadas na Figura 44).^[176] A atribuição completa das bandas encontradas nos espectros infravermelhos consta no Anexo II

Além destes deslocamentos, verifica-se um aumento de intensidade da banda centrada próximo a 1566 cm^{-1} , indicando que os NTC promovem uma estabilização de anéis quinóides na estrutura da polianilina. Este aumento de intensidade nas bandas dos modos quinóides (ou bipolarônicos), como verificado pela espectroscopia no infravermelho, já foi observada em outros trabalhos, que atribuíram as alterações ao efeito do NTC estabilizar as porções oxidadas (isto é, transformando unidades polarônicas em bipolarônicas). Estes resultados são conflitantes com os dados de espectroscopia Raman apresentados neste trabalho até o momento, e com dados presentes em outros trabalhos na literatura.^[103, 114, 170] Tais trabalhos associam o deslocamento destas bandas para maiores números de onda devido a um movimento restrito das cadeias do polímero crescidas em volta do tubo.^[17]

A aparente discrepância entre os dados obtidos por Raman e infravermelho poderia estar relacionada às modificações induzidas nas amostras durante a preparação das pastilhas de KBr. Espectros no infravermelho, utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR – *attenuated total reflectance*), foram então obtidos diretamente dos filmes dos nanocompósitos, de forma a tentar elucidar esta discrepância dos dados. Medidas de ATR foram obtidas diretamente dos filmes depositados sobre cristais de seleneto de zinco (invisível no infravermelho de $20000 - 500\text{ cm}^{-1}$), não necessitando, portanto, de tratamento posterior da amostra (macerar com KBr e submeter a pressão para formar pastilha). Os espectros são apresentados na Figura 45. Os espectros completos podem ser encontrados no Anexo III.

Os modos em 1570 , 1486 e 1302 cm^{-1} apresentam-se deslocados para o vermelho quando o conteúdo de NTC aumenta nos nanocompósitos. (1570 para 1557 cm^{-1} , 1486 para 1455 cm^{-1} , 1302 para 1291 cm^{-1}). Os números de onda das vibrações de estiramento

em anéis benzenóides e quinóides para polianilina dopada com ácido sulfúrico obtidas da literatura (1568 e 1482 cm^{-1}), estão próximas aos valores encontrados neste trabalho para os modos ATR (1570 e 1486 cm^{-1}) e transmissão (1566 e 1476 cm^{-1}).

O dado mais interessante observado nos espectros presentes na Figura 45 é que não é verificada a diminuição da intensidade da banda de estiramento no anel benzenóide (centrada em 1486 cm^{-1}), como visto nos espectros obtidos por transmitância. Pelo contrário, ocorre um aumento de intensidade e um alargamento desta banda. Um aumento discreto de intensidade também é observado no ombro localizado em aproximadamente 1605 cm^{-1} . Este modo é normalmente observado, na literatura, somente em valores baixos de pH, e está associado a uma vibração da forma polarônica somente ativa no infravermelho mediante alteração de simetria promovida por mudança conformacional das cadeias, conforme verificado na espectroscopia Raman em baixa frequência.^[175]

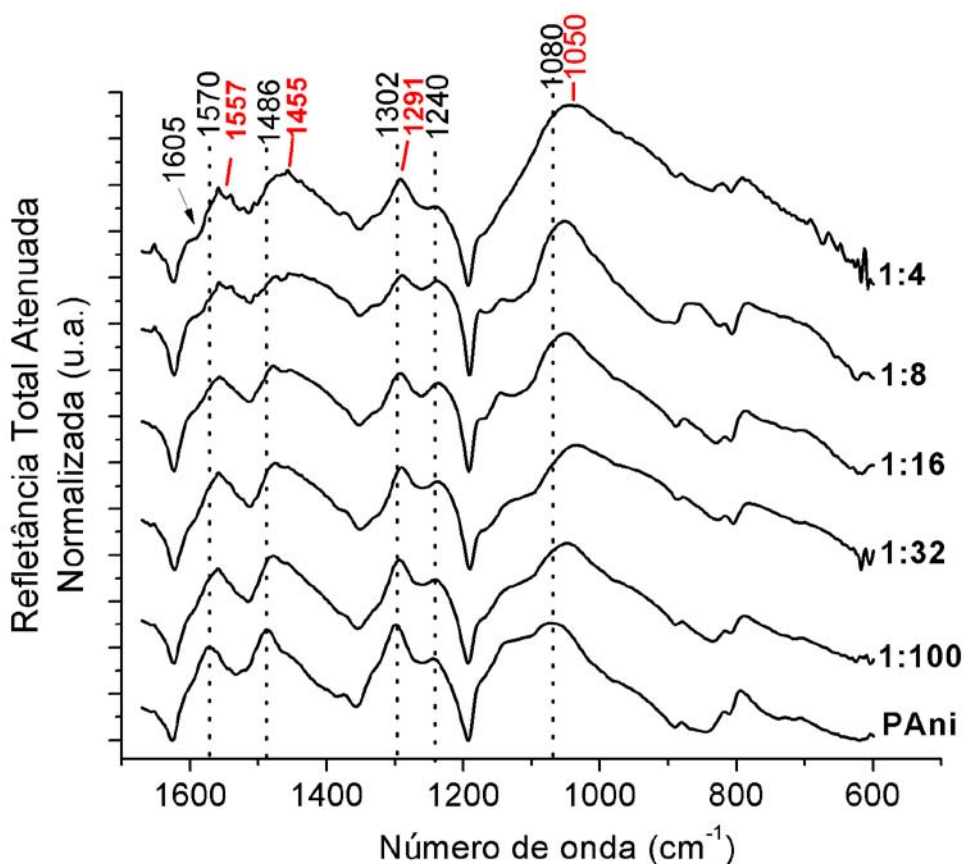


Figura 45. Espectros de ATR dos filmes depositados em ZnSe. Espectro corrigidos por linha base e normalizados. Linhas pontilhadas indicam posição das bandas do polímero puro. Em vermelho, posição da banda para o nanocompósito 1:4.

O aumento de intensidade da banda próxima a 1557 cm^{-1} pode estar relacionado ao aumento da proporção de polímero sujeito à forte interação pelos NTC (em relação às

porções do polímero que não possuem interação direta). O aumento desta vibração indica a estabilização da forma polarônica do polímero. Pequenos desdobramentos na banda próxima a 1570 cm^{-1} , observados nos nanocompósitos com elevada proporção de NTC (Figura 45, espectros 1:4 e 1:8), corroboram este caráter heterogêneo do polímero. O alargamento verificado nestas bandas também está de acordo com a formação de estruturas polarônicas e alta dopagem do polímero.

A banda em 1080 cm^{-1} (ATR, Figura 45) está relacionada à encontrada em 1130 cm^{-1} nos espectros de transmitância (Figura 44). Este deslocamento pode estar associado à preparação de amostra. Seu aumento de intensidade e deslocamento para o vermelho estão associados a uma polianilina mais condutora e com portadores de carga mais deslocalizados. Todas as observações feitas nos espectros de ATR demonstram que os NTC atuam estabilizando a forma polarônica, em concordância com os dados da espectroscopia Raman. Indicam, também, a importância da forma de preparação das amostras para se coletar uma medida de caracterização.

A discrepância dos dados obtidos por ATR (diretamente dos filmes) em relação aos obtidos no modo transmissão (pastilha de KBr) se deve, provavelmente, ao preparo de amostra. O processo de maceração em KBr é abrasivo e deve destruir a estrutura do nanocompósito, levando a uma mistura dispersa de fragmentos do polímero e nanotubos na pastilha de KBr. Os nanocompósitos apresentam também umidade, possivelmente devido à incorporação de H_2SO_4 (higroscópico) como dopante nas cadeias do polímero. Logo, a destruição da interface responsável pela interação dos componentes leva às discrepâncias encontradas no modo transmissão. A mistura com KBr, ainda, deve distribuir a umidade pela pastilha, levando a uma desprotonação gradual dos nanocompósitos, onde apresenta maior efeito nas amostras com menor quantidade de polímero. A este fato, deve se atribuir os deslocamentos para o azul nos espectros de transmitância. Efeitos de compressão nos NTC também são desconhecidos, podendo ter alguma influência nos resultados.

Os espectros obtidos no modo ATR estão de acordo com as evidências observadas na espectroscopia Raman indicando que, de fato, existe uma interação seletiva dos NTC com anéis quinóides, porém no sentido de estabilizar a forma polarônica, e não a forma bipolarônica. A natureza desta interação polianilina/NTC pode estar relacionada a cadeias mais alinhadas próximas às paredes do tubo, induzidas por interação do tipo π - π , conforme discutido na seção 4.2.10.

Inúmeros trabalhos da literatura justificam as alterações observadas entre estruturas conjugadas devido a interações não-covalentes.^[109, 177] Termos como empilhamento π - π (π - π *stacking*) são freqüentemente utilizados. Trabalhos recentes, teóricos e experimentais, indicam que interações π - π de fato existem, e não se devem essencialmente à sobreposição de orbitais π adjacentes. Tais interações se devem a forças de van der Waals que ocorrem quando sistemas grandes (acima de 20 átomos) insaturados estão espacialmente próximos, que ocorre principalmente quando as estruturas estão empilhadas umas sobre as outras.

4.2.4. Espectroscopia UV-Vis

As observações verificadas nas espectroscopias vibracionais estão relacionadas à formação de estruturas mais polarônicas, induzidas pela presença de NTC. O modelo eletrônico dos polímeros condutores prevê mudanças na estrutura de bandas em relação ao tipo de portador predominante, expressas nas suas propriedades óticas.^[178] Os espectros de absorção do polímero puro, dos nanocompósitos e dos NTC são apresentados na Figura 46. Todos os espectros estão na mesma escala. A transmitância em 550 nm dos filmes, comprimento de onda que apresenta maior sensibilidade ao olho humano, foi avaliada entre 50-55%.^[179]

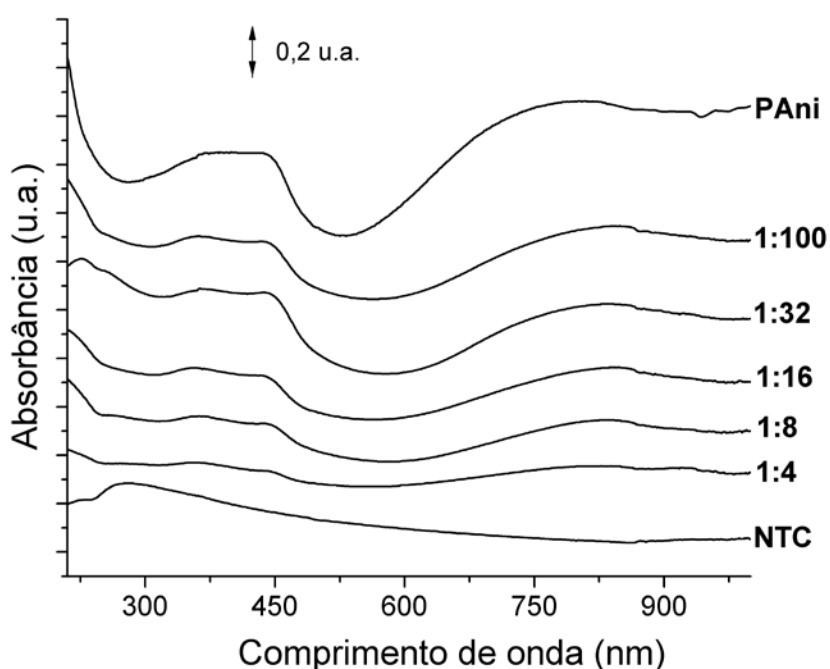


Figura 46. Espectros UV-Vis dos filmes dos nanocompósitos, NTC e polianilina.

Nanotubos de carbono de múltiplas camadas não apresentam, em geral, espectros com características bem definidas, devido à contribuição de suas diversas camadas. O mesmo ocorre com filmes e bandos de NTC de única camada. Os espectros dos NTC na forma de filmes, depositados sobre quartzo, apresentam somente um máximo de absorbância em 275 nm, que corresponde à transições π - π^* dos NTC de múltiplas camadas.^[180] Esta banda de absorção é deslocada e intensificada por grupos funcionais.^[181]

Os espectros dos filmes dos nanocompósitos, depositados sobre substratos de quartzo, apresentam as bandas de absorção características do sal esmeraldina: duas bandas em 380 e 450 nm (3,2 e 2,7 eV) e uma banda larga em aproximadamente 800 nm (1,6 eV). Diversos modelos são propostos para assinalar as bandas encontradas, buscando relacionar as bandas com absorção de pôlarons e bipôlarons.^[182]

O eixo x dos espectros presentes na Figura 46 foram convertidos em energia (eV) e os espectros estão dispostos na Figura 47. O modelo de bandas proposto para a estrutura polarônica é também apresentado. A banda em aproximadamente 1,6 eV é associada a transição da banda de valência para a banda polarônica (π -pôlaron), enquanto que a banda em 2,76 eV é associada à transição da banda polarônica para a banda de condução (pôlaron- π^*). Estas duas bandas são, portanto, assinaturas da forma dopada do polímero.
[20, 25]

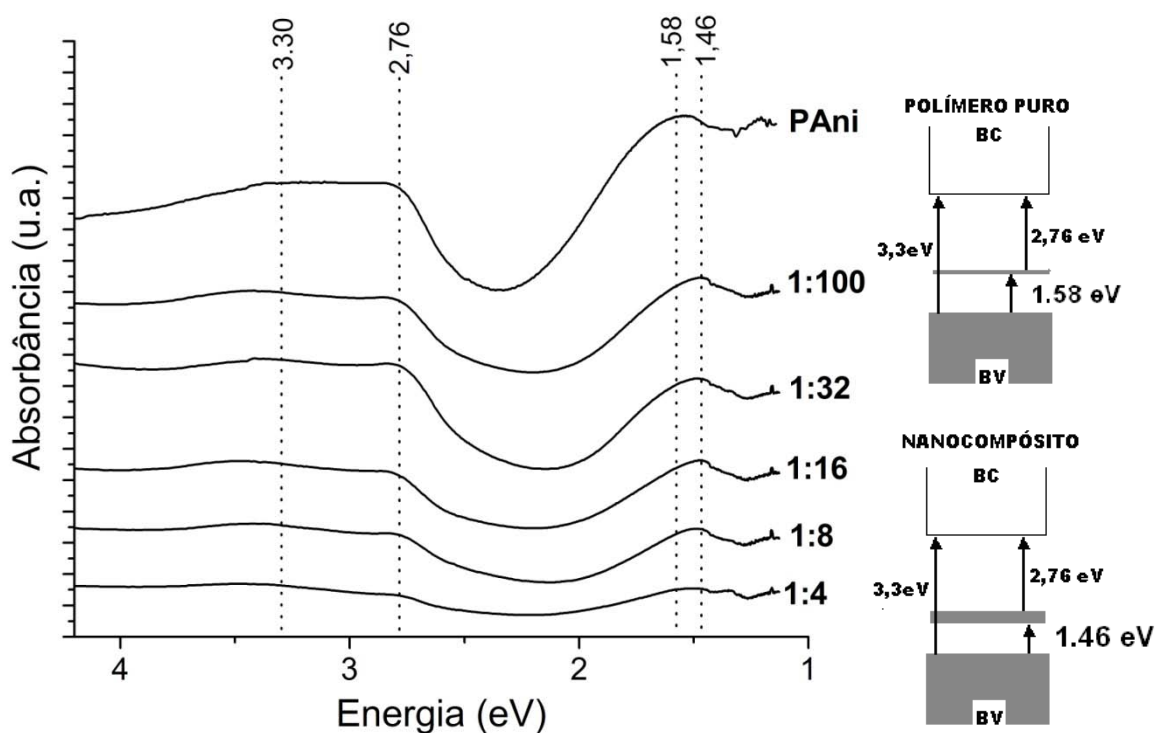


Figura 47. Espectros de absorção em eV. À direita, modelos de bandas para atribuição e alteração das bandas nos nanocompósitos.

O valor do *band gap* também é alterado na dopagem (3,8 eV da base esmeraldina para 3,3 eV do sal) devido à criação de estados desocupados de menor energia na banda de condução.^[20] Verifica-se nos espectros que, com o aumento da quantidade de NTC, ocorre a redução de intensidade da banda em 1,58 eV em relação à banda em 2,76 eV. Obviamente, esta alteração de intensidade pode ser atribuída também à contribuição dos NTC nos espectros dos nanocompósitos. No entanto, além de diminuir de intensidade, verifica-se juntamente o deslocamento para menores energias, de 1,58 eV para 1,46 eV, que corresponde a uma variação de 40 nm. Polianilinas com dopagem secundária apresentam cadeias mais estendidas e menores ângulos de torção entre os anéis aromáticos nas cadeias, conseqüentemente, possuem conjugações mais extensas e mais pólaron deslocalizados.^[25] Estas mudanças se expressam nas propriedades óticas com a diminuição e deslocamento da banda π -pólaron com concomitante aumento de intensidade nas transições correspondentes aos portadores livres de carga na região de 1000-2000 nm (aproximadamente 1 eV) (Figura 9).^[167] Logo, as mudanças observadas nos espectros dos nanocompósitos mostram que os NTC têm o efeito de aumentar a população nas bandas polarônicas, o que está de acordo com as observações obtidas das espectroscopias Raman e infravermelho.

4.2.5. Difração de raios X

A morfologia e a cristalinidade do material foram avaliadas através da difração de raios X e microscopias eletrônicas. O difratograma da polianilina pura obtida tanto do filme quanto do material coletado da dispersão aquosa mostrou-se semelhante, como apresentado na Figura 48. Os picos característicos da PANi com célula unitária pseudoortorrômbica (ES-I) estão de acordo com os valores encontrados na literatura.^[31] Porta amostras metálicos foram utilizados, de modo a estimar a contribuição amorfa do polímero, visto que porta amostras de vidro possuem um halo amorfo localizado na mesma região da polianilina.

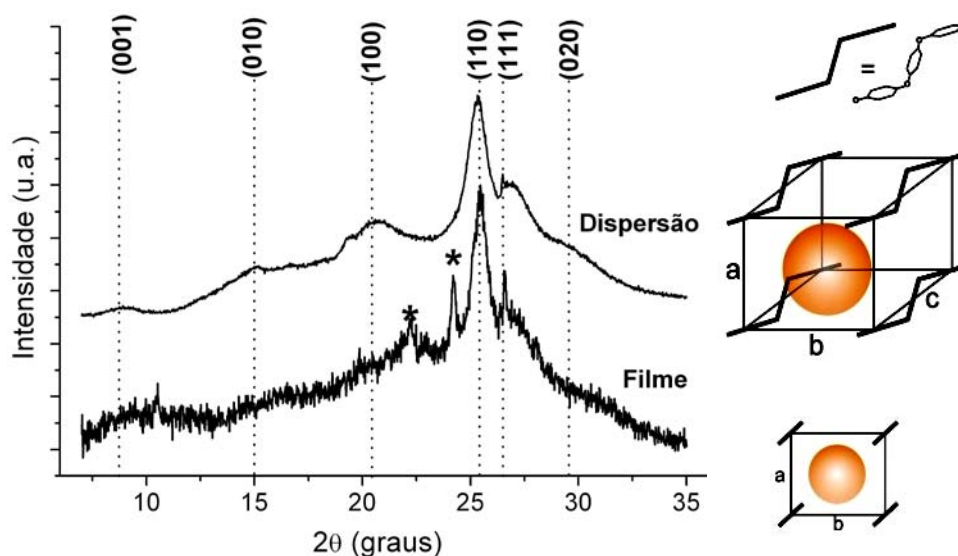


Figura 48. Esquerda: Difrátogramas da polianilina obtida da dispersão aquosa (em pó) e da polianilina obtida na interface (filme). * marcam picos do porta amostra. Direita: esquema da célula unitária da polianilina dopada (pseudoortorrômbica). Contra-íon representado pela esfera.

A fração de cristalinidade X_C é a proporção das áreas cristalinas do polímero sobre a área integrada total. Os valores para a polianilina da interface e da dispersão aquosa são semelhantes, aproximadamente 45%, sendo estes valores de acordo com os encontrados na literatura para polianilina com alto grau de dopagem (50%). O rendimento da síntese dos filmes é pequeno, portanto, diversas camadas de filmes foram depositadas umas sobre as outras em uma superfície de alumínio. Ainda assim, sua intensidade é mais fraca quando comparada ao do pó, visto que os filmes são finos (uma monocamada do polímero tem aproximadamente 400 nm). Dois picos (identificados na Figura 48) do porta-amostra aparecem no difratograma dos filmes devido a baixa intensidade do sinal da camada de polímero; tais picos foram excluídos no cálculo de X_C .

Os principais picos da polianilina, (110) e (100), representam a periodicidade perpendicular e paralela das cadeias de PANi. A atribuição dos picos consta na Tabela 7. Variações na posição dos picos são observadas frequentemente pela presença de dopantes de diferentes tamanhos, por diferentes graus de dopagem, preparação da amostra e tamanho das partículas de polianilina.^[31, 183-184] Em geral, se classifica uma polianilina com alta cristalinidade devido à intensidade do pico (110) em relação à intensidade dos demais picos.^[31] Polianilinas nanoestruturadas apresentaram comportamento metálico, o que foi relacionado a estruturas bem cristalinas do polímero, confirmadas pela alta intensidade do pico (110) em relação aos demais.^[19] A presença de NTC nos compósito

induz a outras alterações na estrutura cristalina conforme verificado nos difratogramas dos nanocompósitos na Figura 49.

Tabela 7. Distâncias entre os planos encontrados nos difratogramas da polianilina pura e dos nanocompósitos comparados com valores encontrados na literatura. ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).^[31]

(hkl)	$d_{\text{Polianilina/Nanocomp.}}$ (\AA)	$d_{\text{Polianilina/Literat.}}$ (\AA)
(020)	3,04	2,98
(111)	3,28	3,28
(110)	3,51	3,51
(100)	4,30	4,26
(010)	5,91	5,94
(001)	9,75	9,57

Como esperado, ocorre o aumento de intensidade do pico correspondente ao plano (002) dos NTC- em $26,2^\circ$ - em relação ao pico (110) da polianilina, conforme aumenta a proporção de NTC nos nanocompósitos. Mudanças cristalinas induzidas por outros materiais foram observadas em poucos nanocompósitos envolvendo polianilina. Uma observação singular nos difratogramas ocorre nos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:4. Enquanto que na sequência PAni, 1:100 e 1:32, observa-se uma diminuição gradual da intensidade do pico (110), esta tendência se inverte e ocorre um aumento de intensidade na sequência 1:16, 1:8 e 1:4.

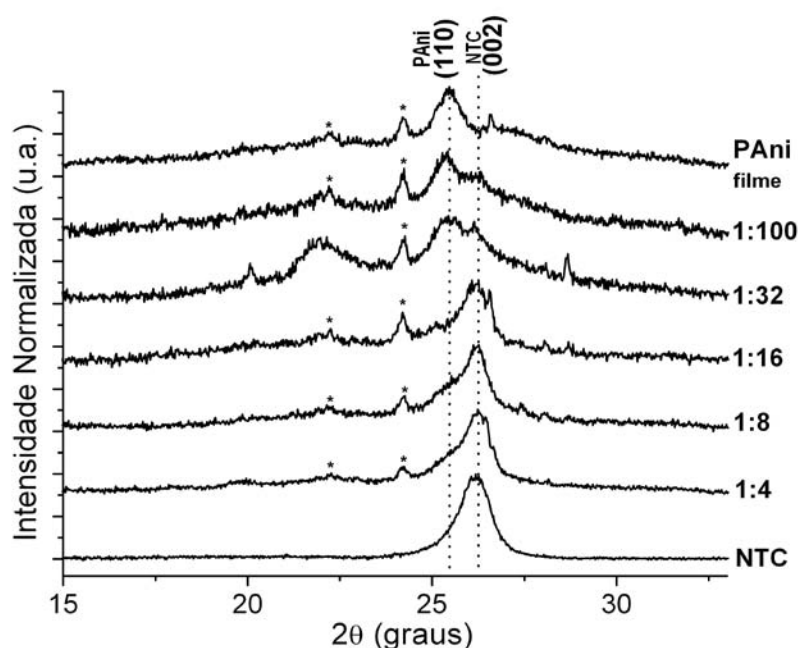


Figura 49. Difratogramas de raios X normalizados dos NTC, polianilina e nanocompósitos. * indicam picos do porta-amostra.

A partir da deconvolução em curvas lorentzianas nestes difratogramas (Figura 50), foi possível verificar o aumento do pico (110) da PANi em relação ao pico (002) do NTC. A proporção (110)/(002) (em relação às áreas) aumenta de 22% em 1:16, para 53% em 1:8 e 56% para 1:4. Este fato não se deve à diminuição na proporção de massa NTC/polianilina nestes nanocompósitos, como virá a ser identificado na análise termogravimétrica, mas se deve à mudança cristalina da polianilina, no qual o plano (110) se intensifica sobre os demais picos do polímero. Estas observações estão de acordo com os espectros Raman obtidos em baixa frequência, que mostram um polímero mais organizado nas amostras com elevadas proporções de NTC. A deconvolução completa destes difratogramas consta no Anexo IV. Mudanças similares na cristalinidade da PANi foram observadas em sistemas com nanopartículas de prata, no qual cinéticas de polimerização foram igualmente alteradas, indicando uma relação entre cristalinidade do polímero e o tempo de início da reação. ^[185] Já nos nanocompósitos PANi/NTC verificadas na literatura, há descrições dúbias sobre mudanças cristalinas no polímero. ^[102-103, 186-187] Nos trabalhos consultados onde não há variação de cristalinidade, verifica-se que a anilina e os NTC são dispersos primeiramente em forte excesso de monômero e já em condições ácidas, minimizando o contato entre os NTC e a anilina e mostrando, portanto, que a interação dos NTC com o monômero é importante no tipo de interação dos componentes no material final.

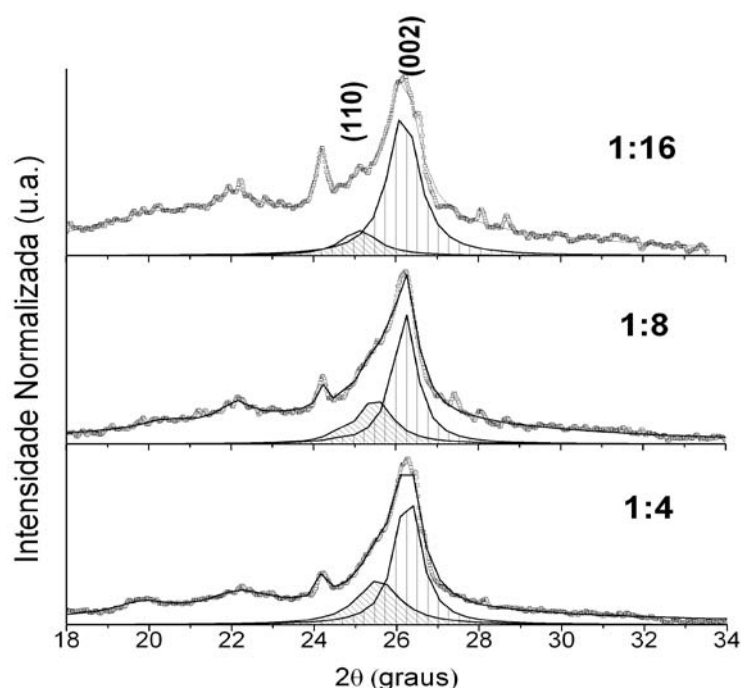


Figura 50. Difratogramas dos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:4 juntamente com a deconvolução dos picos (110) e (002). Os demais picos foram excluídos de modo a facilitar a visualização do aumento de intensidade do pico (110).

4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

Os resultados da difração de raios X mostram que a morfologia do polímero é diferente nas amostras 1:4, 1:8 e 1:16, quando comparadas com as do polímero puro e dos nanocompósitos 1:100 e 1:32. A morfologia de todos estes materiais foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura. Os filmes apresentam-se como uma camada de NTC distribuídos pela superfície com polímero. As camadas se mantêm integras, não se misturando umas às outras, conforme verificado na Figura 51, onde se observa uma imagem da borda de dois filmes (identificados por setas) da amostra 1:100 obtida com a inclinação do detector do microscópio. Os nanocompósitos foram caracterizados a partir de uma única camada depositada sobre substratos de vidro, conforme verificado na Figura 52, onde se pode verificar os limites de um filme (amostra 1:16) e a superfície do vidro.

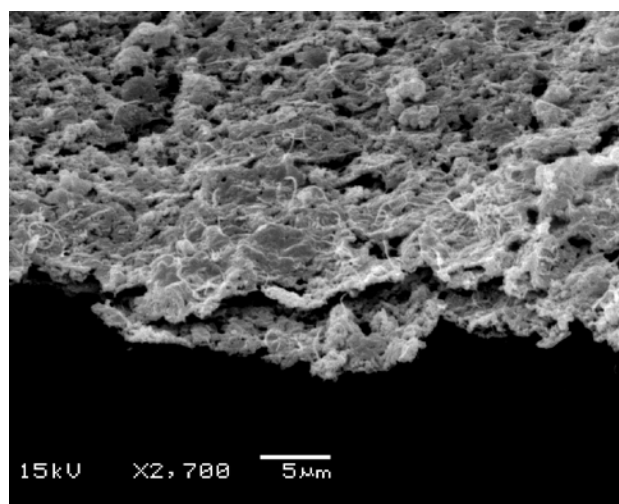


Figura 51. Imagem de duas camadas de filme da amostra 1:100.

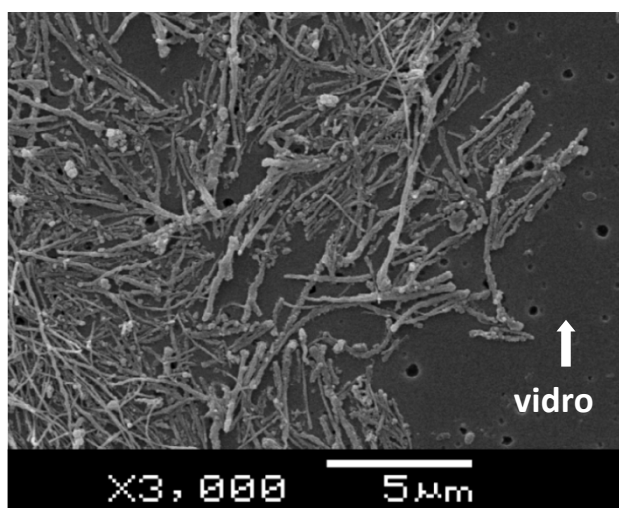


Figura 52. Imagem de monocamada da amostra 1:16 mostrando o limite do filme e a superfície do vidro.

As imagens do polímero puro e dos nanocompósitos serão analisados a seguir. As imagens da polianilina pura e da amostra 1:100 mostram o polímero na forma de nanofibras dispostas ao longo do filme (Figura 53). Placas encontradas nestes filmes se devem possivelmente à evaporação de solvente aprisionado por baixo da camada de polímero, erguendo segmentos do mesmo. A morfologia do polímero em nanofibras está de acordo com a esperada para polimerização interfacial (detalhe da Figura 53).

O nanocompósito 1:100 (Figura 53) mostra bastante semelhança com o filme de polianilina pura, sendo composto por uma mistura de NTC isolados (identificados na Figura 53) e nanofibras. A amostra 1:32 já mostra uma quantidade maior dos NTC em relação às fibras de PANi. São observados também grânulos de polímero formado nestas sínteses. As amostras 1:16, 1:8 e 1:4 (Figuras 54) mostram que os filmes são compostos por uma rede de estruturas tubulares, onde se verifica pouco ou nenhuma presença de porções de polímero isolado. As imagens com maior magnificação destas amostras (detalhes) mostram que estas estruturas tubulares apresentam sua superfície rugosa e, em alguns casos, incompletas, indicando que os nanotubos de carbono estão recobertos com uma cobertura de polímero. Estas estruturas estão dispostas de forma plana nos filmes. Em algumas imagens pode-se notar que estas estruturas tubulares estão também relativamente alinhadas no plano (Figura 54, “1:16”) que pode ser devido às flutuações do líquido na interface. Logo, estas imagens obtidas indicam que os filmes dos nanocompósitos podem ter um arranjo na forma de uma malha localizada na interface. Importante ressaltar que os filmes são compostos preferencialmente de uma única camada de NTC deitados sendo que a espessura destes filmes é primeiramente determinada pelo diâmetro destes tubos e, em segundo lugar, pelo polímero formado ao redor dos tubos.

Os demais materiais obtidos das sínteses dos nanocompósitos são apresentados na Figura 55. O material separado da dispersão aquosa da síntese 1:100 (com agitação) apresentou morfologia fibrilar, porém verifica-se aglomeração destas fibras. O material obtido da síntese da polianilina pura sem agitação (PANi-SA), coletado da dispersão em fase aquosa, mostra a presença de diversas fibras alongadas com pouca aglomeração. As sínteses sem agitação com NTC mostraram-se semelhantes. O material formado migrou para a fase aquosa (semelhante à PANi-SA). Somente um material formado nas paredes do tubo foi coletado e apresentado nesta figura.

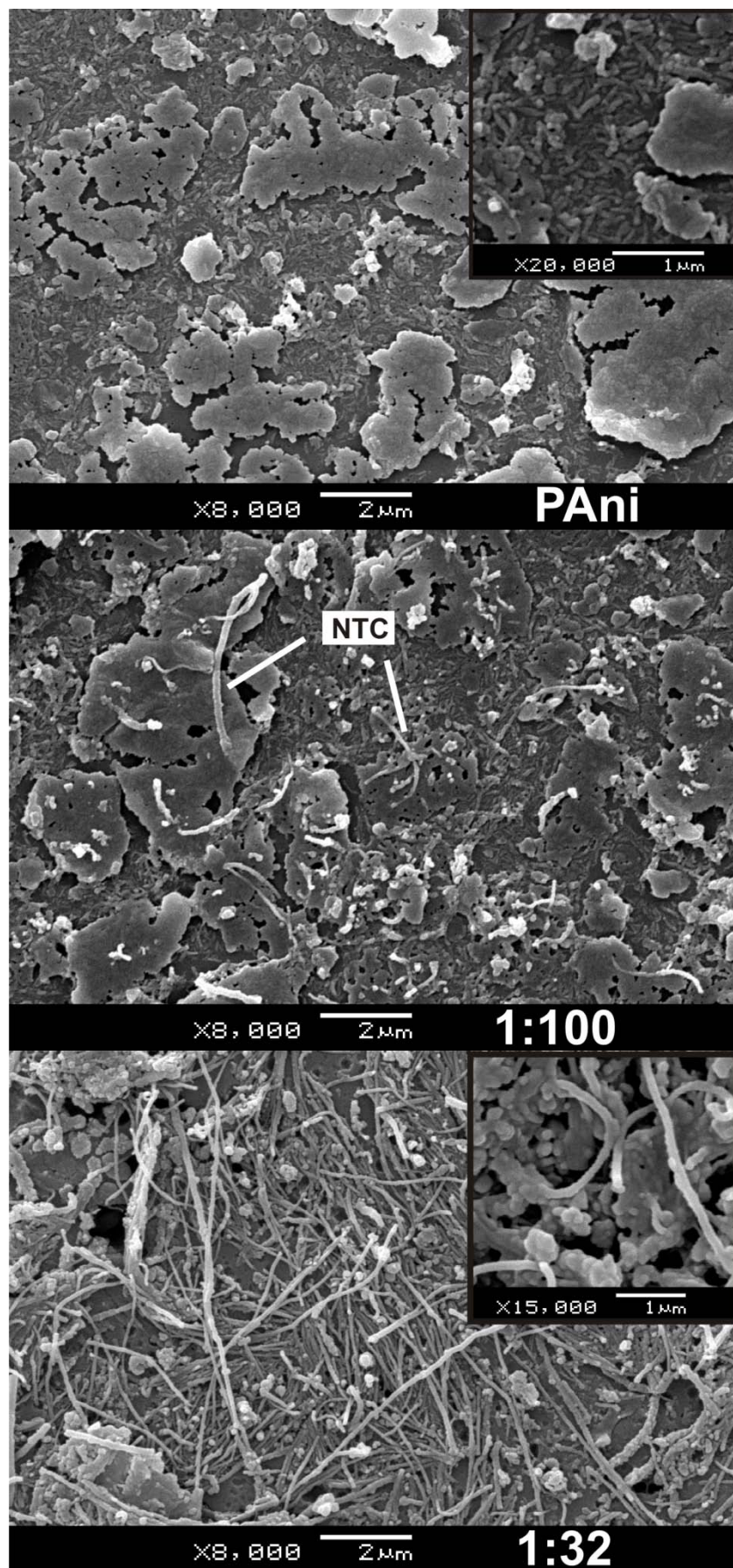


Figura 53. Imagens de MEV de monocamadas dos filmes dos nanocompósitos 1:100 e 1:32 e do filme de PANi pura. . Nos detalhes, imagens com maior magnificação.

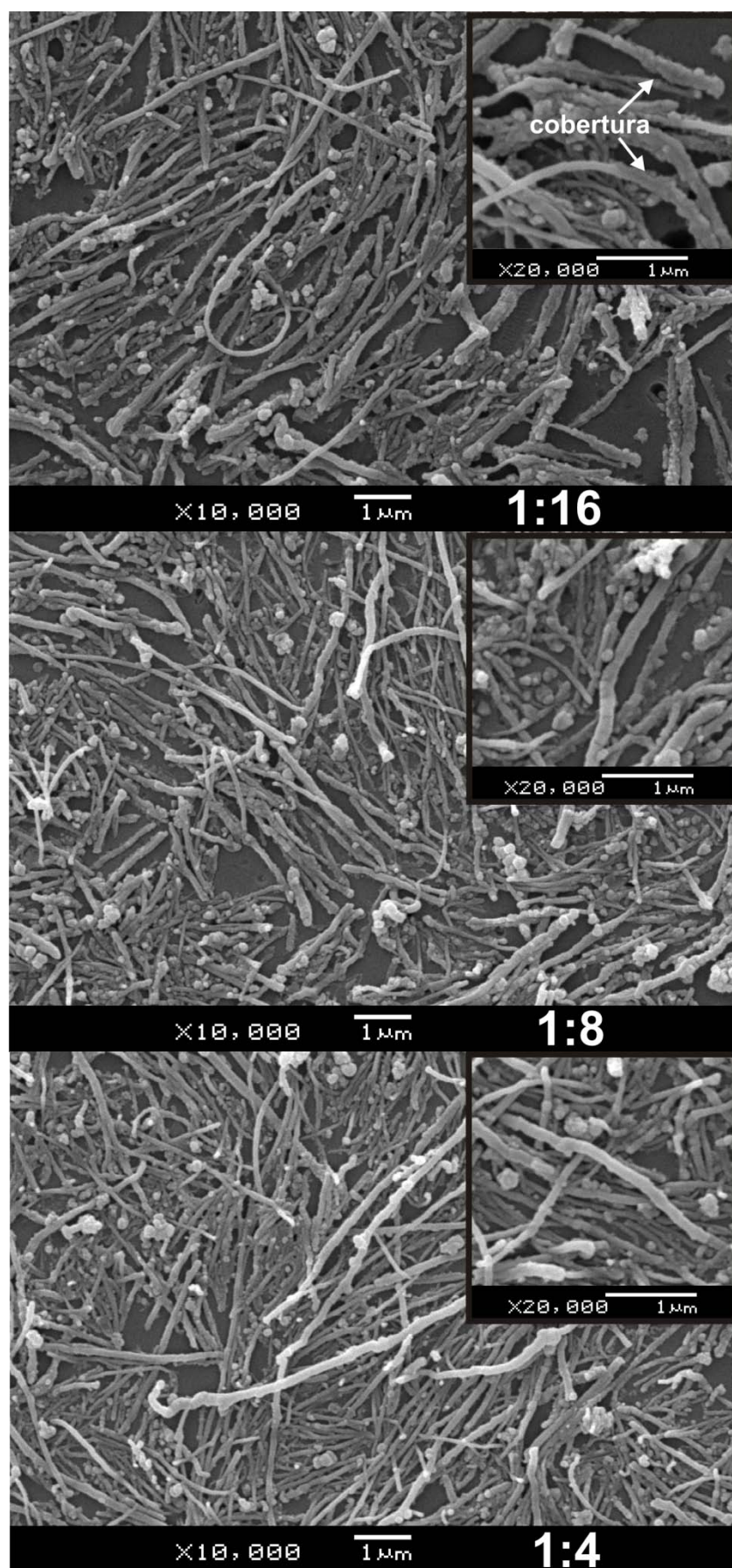


Figura 54. Imagens de MEV de monocamadas dos filmes dos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:5. Nos detalhes, imagens com maior magnificação

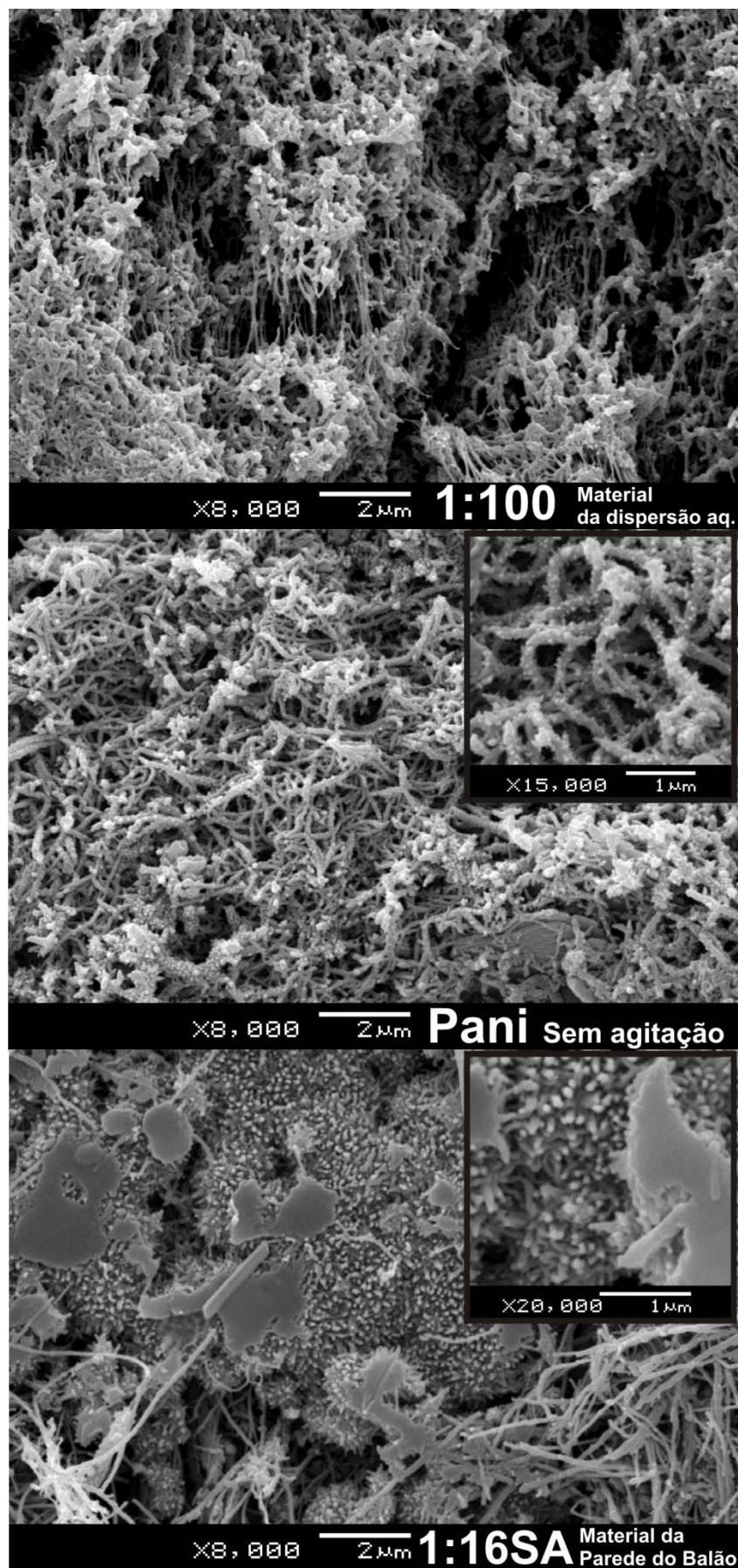


Figura 55. Imagens de MEV do material da dispersão da síntese 1:100 (com agitação), material da síntese de PANi sem agitação e material coletado das paredes do balão da síntese 1:16 sem agitação.

A importância da agitação na formação do filme, e na morfologia dos materiais, pode ser compreendida analisando-se as imagens de MEV do material coletado da dispersão da síntese de polianilina sem agitação (Figura 55, “*PAni sem agitação*”). Este é igualmente formado de pequenas fibras, nos quais se nota crescimento secundário sobre as mesmas, evidenciado pelo aparecimento de pequenos grânulos sobre a superfície da fibra. A nanofibra decorre da nucleação homogênea do polímero, enquanto que a nucleação heterogênea é responsável pelo crescimento do polímero sobre estas estruturas previamente formadas. Nota-se claramente a prevalência destas nanofibras, mostrando que de fato o sistema interfacial é responsável por suprimir o crescimento por nucleação heterogênea. O material obtido da dispersão aquosa da síntese 1:100 com agitação (Figura 55, “*1:100 material da dispersão aq.*”) mostra também a presença de fibras. No entanto, estas apresentam polímeros crescido em volta e aglomerados. Isto mostra que a agitação imposta ao sistema durante a polimerização favorece a nucleação heterogênea sobre estruturas previamente formadas, a despeito do efeito da interface água-tolueno.

Sistemas sem agitação também formaram, por nucleação homogênea, camadas depositadas sobre a superfície do balão de fundo redondo. Estas camadas consistem de um arranjo de nanofibras de polianilina alinhadas de pequeno comprimento (Figura 55, “*1:16 material da parede do balão*”) e estruturas semelhantes já foram reportadas através da síntese diluída da polianilina. ^[56] Nota-se, no entanto, que este material contém alguns NTC dispersos pela massa polimérica. Estes NTC possivelmente ficaram aprisionados durante o crescimento do polímero nas paredes do balão.

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos filmes foi possível verificar a formação de estruturas de NTC recobertas com polímero. O polímero puro apresenta uma morfologia fibrilar, como observado na Figura 56, com estrutura semelhante ao material encontrado em síntese interfacial com nanopartículas de prata. ^[131] Nanofibras de polianilina também foram verificadas nas imagens da amostra 1:100 (Figura 57), juntamente com alguns NTC dispersos que apresentaram recobrimento parcial de sua estrutura (indicado por seta na Figura 57).

A amostra 1:32, conforme verificado nas imagens de MEV, apresenta um número maior destas estruturas de tubos recobertos por camadas de polímero (Figura 58). Nota-se claramente que a estrutura dos NTC não é totalmente recoberta pela polianilina.

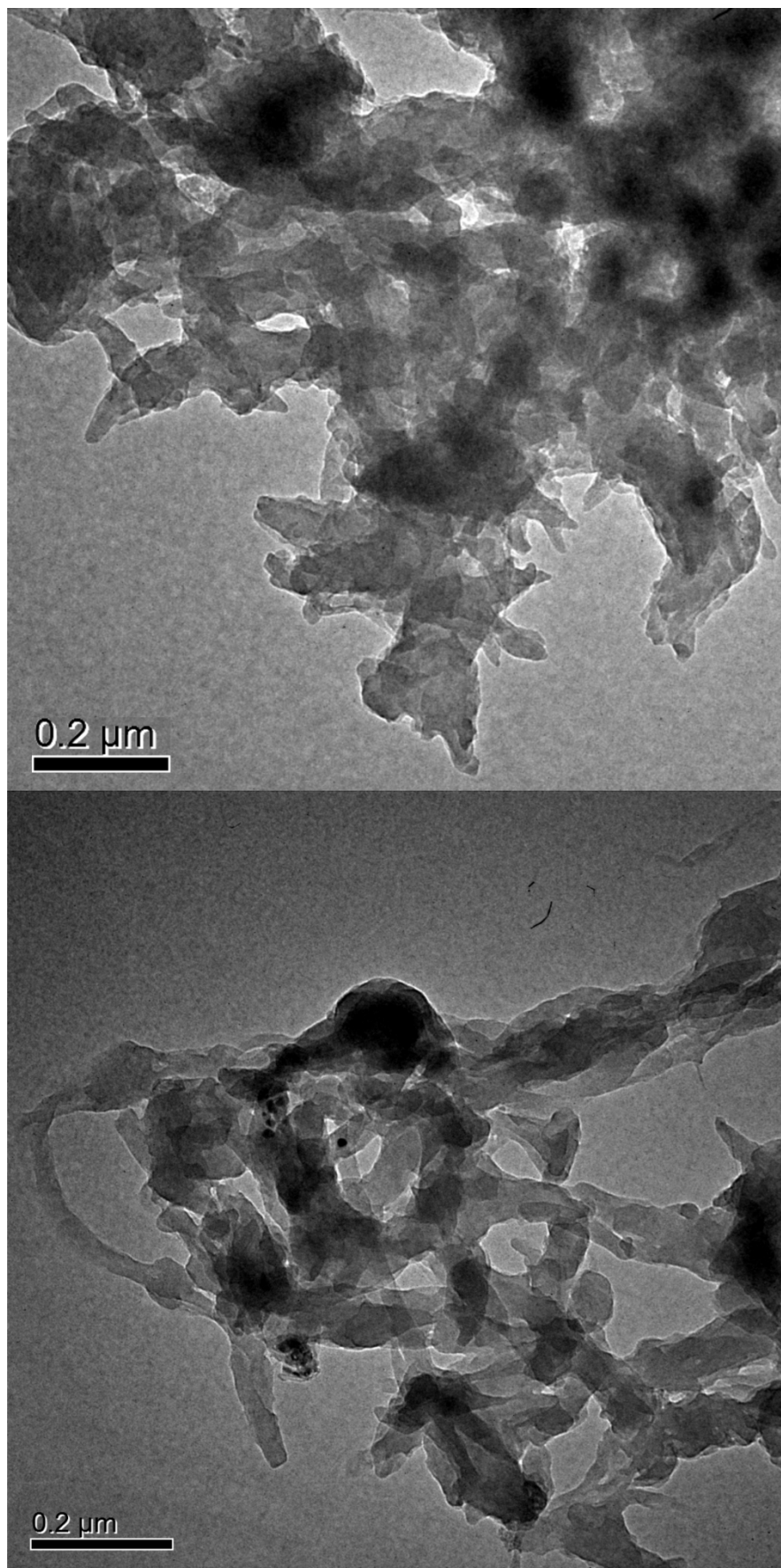


Figura 56. Imagens de MET da estrutura fibrilar da polianilina

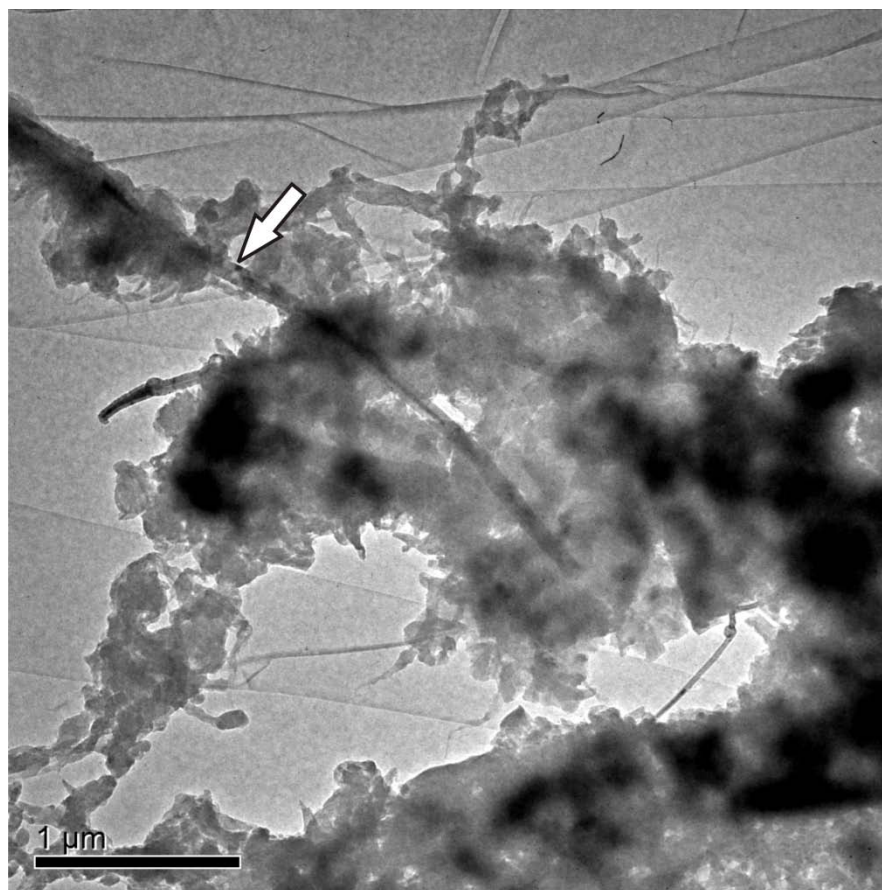


Figura 57. Imagens de MET do nanocompósito 1:100 com NTC parcialmente recoberto por polianilina (indicado por seta).

Imagens com maior magnificação dos nanotubos recobertos, apresentadas na Figura 58, permitiram visualizar as espécies metálicas dentro da cavidade dos NTC recobertos por polímero. Igualmente, o polímero apresenta-se como um feixe de pequenas fibras que crescem ao redor das paredes dos NTC.

Os nanocompósitos PAni/NTC apresentam os NTC com uma camada de polianilina de aproximadamente 50-100 nm. A presença de NTC encapados em somente parte da sua estrutura pode estar relacionada à interação preferencial da anilina nestas regiões da parede do tubo, durante os primeiros estágios da polimerização. Pelas imagens da Figura 58, verificou-se que embora a síntese dos nanocompósitos ocorra em meio oxidante (PSA), ainda é possível observar a presença das espécies metálicas dentro dos NTC, verificada pelo seu maior contraste nas imagens de MET. Isto indica que o meio oxidante, necessário para a polimerização, não é suficiente para reagir com as espécies metálicas dos tubos, sobretudo aquelas encontradas na cavidade interna.

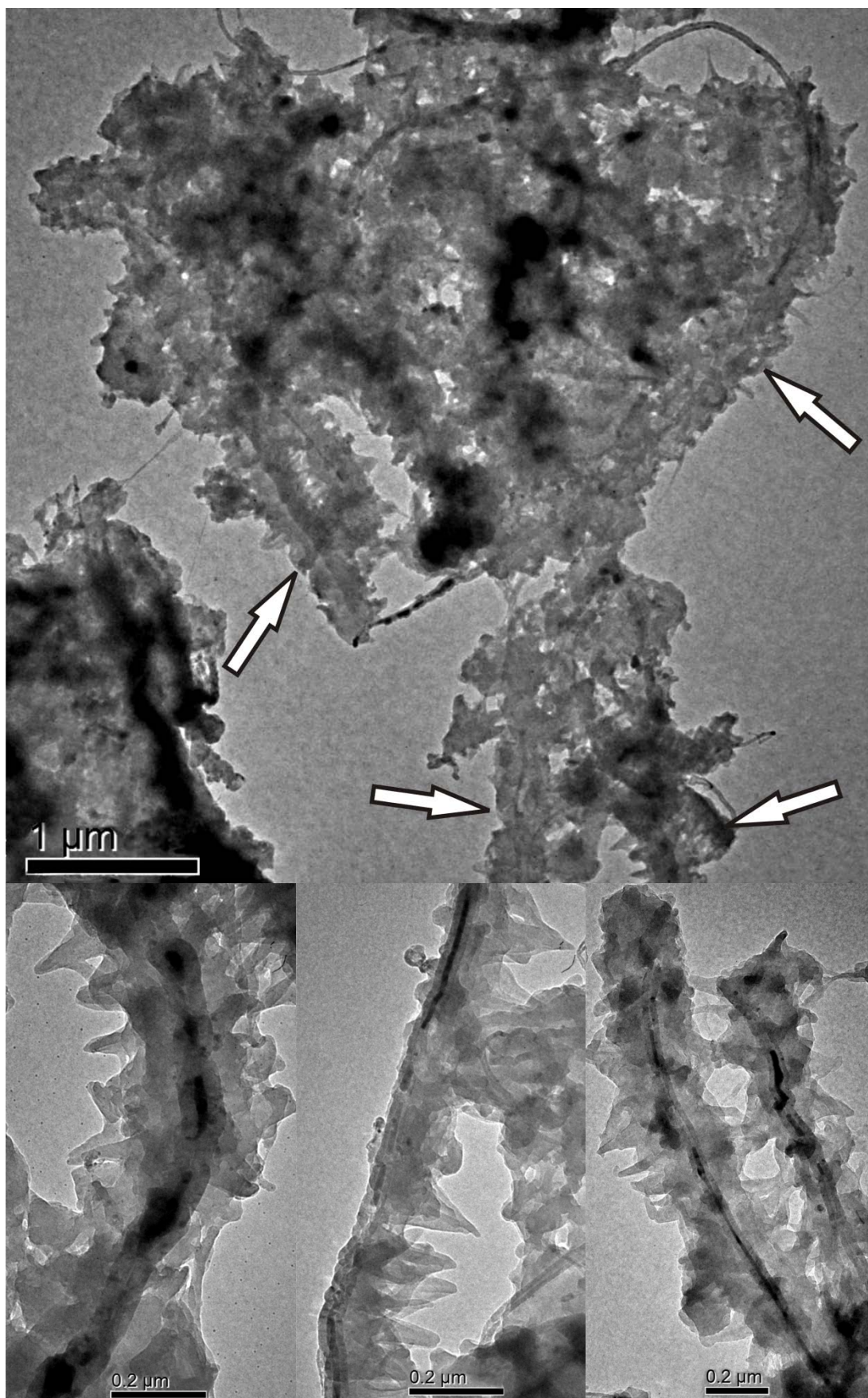


Figura 58. Imagens de MET da amostra 1:32, mostrando NTC com preenchimento metálico (cor mais escura na imagem) recobertos com polímero de estrutura fibrilar. Abaixo, imagens em maior resolução.

A morfologia dos nanocompósitos comprova o caráter heterogêneo verificado pelas espectroscopias e por difração de raios X. Conforme ocorre o aumento do teor de NTC, verifica-se que o polímero forma-se preferencialmente em sua superfície, com os NTC atuando como núcleos em um processo de nucleação heterogênea. Em excesso de monômero em relação ao NTC, ocorre também crescimento do polímero por nucleação homogênea, o que se verificou pelo aparecimento do material disperso na fase aquosa. Em baixas quantidades de monômero, o crescimento ocorre somente por nucleação heterogênea, dando origem às estruturas onde os NTC estão totalmente encapados pelo polímero e onde não há polímero “livre” (sem NTC) na amostra. Devido a isso, os nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:4 apresentam morfologia bastante semelhante (Figura 54). No entanto, as técnicas comprovam mesmo estas amostras possuem propriedades diferentes, que podem ser atribuídas à extensão do recobrimento, isto é, ao tamanho da camada de polímero sobre o tubo, regulada pela proporção NTC:anilina. Menores camadas estão sujeitas as maiores alterações uma vez que a maior parte do polímero estaria, de fato, interferindo com os NTC, conforme verificado nos espectros do nanocompósito 1:4.

4.2.7. *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica em ar sintético dos nanocompósitos e da polianilina pura é apresentada na Figura 59. A polianilina apresenta uma perda de massa de 14% entre 30° e 300° C, atribuída à perda de água e do dopante, seguida por uma significativa perda de massa entre 300 – 500° C, devido à degradação e oxidação do esqueleto do polímero. A curva da primeira derivada mostra 5 diferentes picos nesta região, devido à oxidação de cadeias com diferentes conformações e/ou massas molares.^[188] A curva de perda de massa dos NTC já foi discutida (Figura 35), e apresenta um evento de perda de massa entre 476 e 536° C devido á oxidação dos NTC, restando aproximadamente 37% de resíduo devido às espécies de Fe intrínsecas aos NTC.

Nas curvas de perda de massa dos nanocompósitos, é evidente a presença de dois eventos distintos de perda de massa, nas regiões de 310-530° C e 530-630° C, atribuídos à oxidação da PANi e dos NTC, respectivamente. A partir da perda de massa nestes eventos, é possível verificar a proporção em massa dos NTC em relação à quantidade de polímero. As composições dos nanocompósitos, considerando a proporção de carbono ($m_{\text{NTC}}/m_{\text{Total}}$) e

considerando a massa do carbono e dos metais dos NTC ($m_{\text{NTC}} + m_{\text{Fe}}/m_{\text{Total}}$), são apresentadas na Tabela 8.

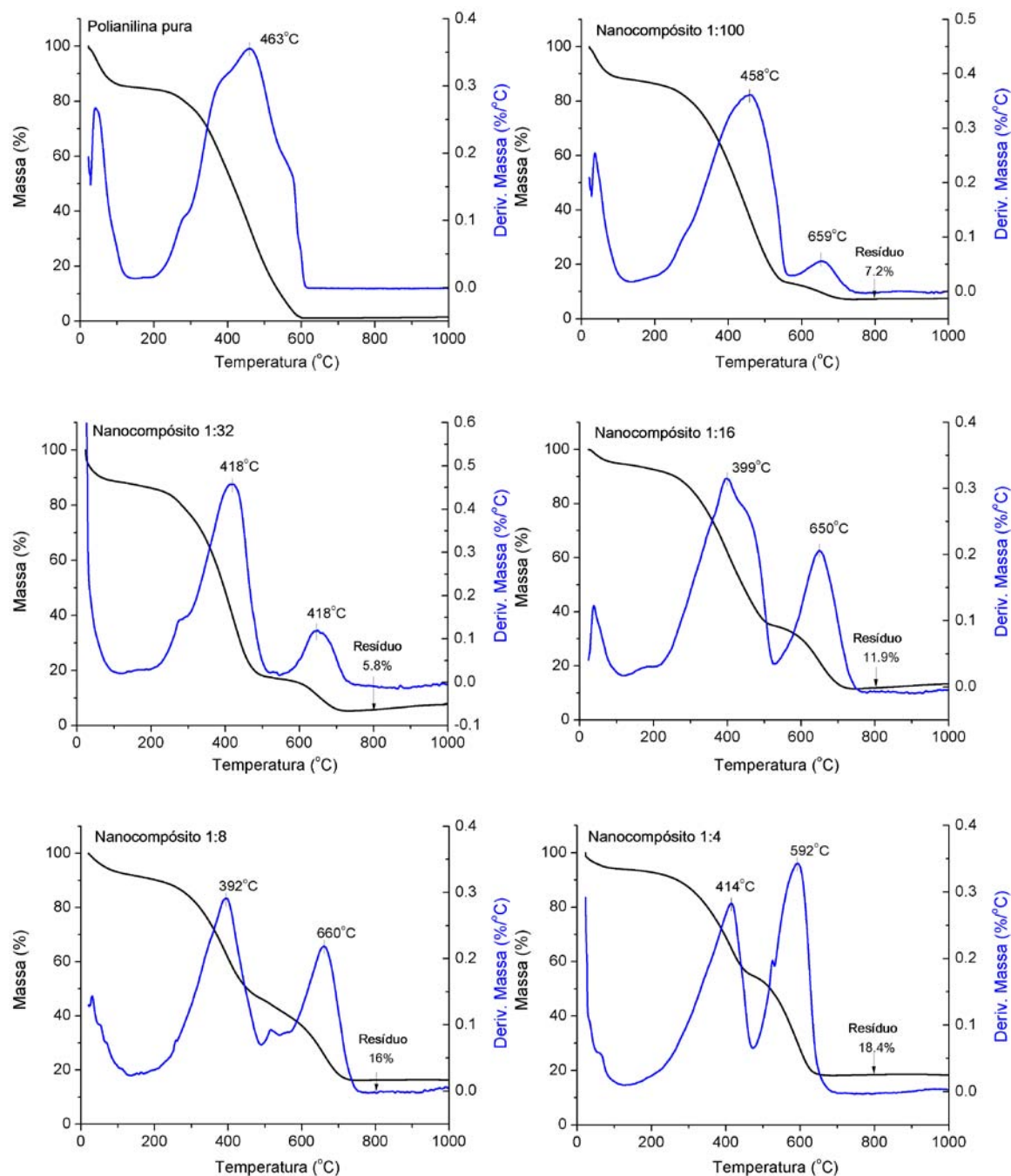


Figura 59. Curvas termogravimétricas da polianilina e dos nanocompósitos e primeira derivada da curva (linha azul).

Um resultado muito interessante obtido das curvas de TGA é um significativo aumento nas temperaturas de oxidação dos NTC nos nanocompósitos, de 515° C para os

NTC puros para 659, 648, 650, 660 e 592° C nas amostras 1:100, 1:32, 1:16, 1:8 e 1:4, respectivamente, indicando que os NTC tornam-se mais estáveis nos nanocompósitos, resultante da forte interação entre os NTC e a polianilina. Em paralelo, a temperatura de oxidação do polímero diminui nos nanocompósitos, de 463° C do polímero puro para 458, 418, 399, 392 e 414° C nas amostras 1:100, 1:32, 1:16, 1:8 e 1:4, respectivamente. Esta diminuição da temperatura é acompanhada por um evento mais discreto (diminuição do número de picos na curva da primeira derivada). Estes efeitos estão relacionados ao sinergismo entre os componentes.

Tabela 8. Proporção em massa de NTC nos nanocompósitos

Nanocompósito	% NTC ($m_{\text{NTC}}/m_{\text{Total}}$) (considerando somente C dos NTC)	% NTC ($m_{\text{NTC} + \text{Fe}}/m_{\text{Total}}$) (considerando C e Fe dos NTC)
1:100	7%	15%
1:32	14%	20%
1:16	28%	37%
1:8	42%	52%
1:4	48%	58%

4.2.8. Voltametria Cíclica

Os filmes dos nanocompósitos foram caracterizados por voltametria cíclica, de forma a avaliar sua estabilidade e verificar as alterações no polímero devido ao efeito dos NTC. Para isto, filmes foram depositados diretamente sobre eletrodos de FTO. Os voltamogramas da polianilina e dos nanocompósitos estão presentes Figura 60. Durante a varredura do potencial foi possível verificar as mudanças de cor associadas aos diferentes

estados de oxidação do polímero (leucoesmeraldina amarela, esmeraldina verde e pernigranilina violeta), porém levemente escurecidas devido à presença dos NTC.

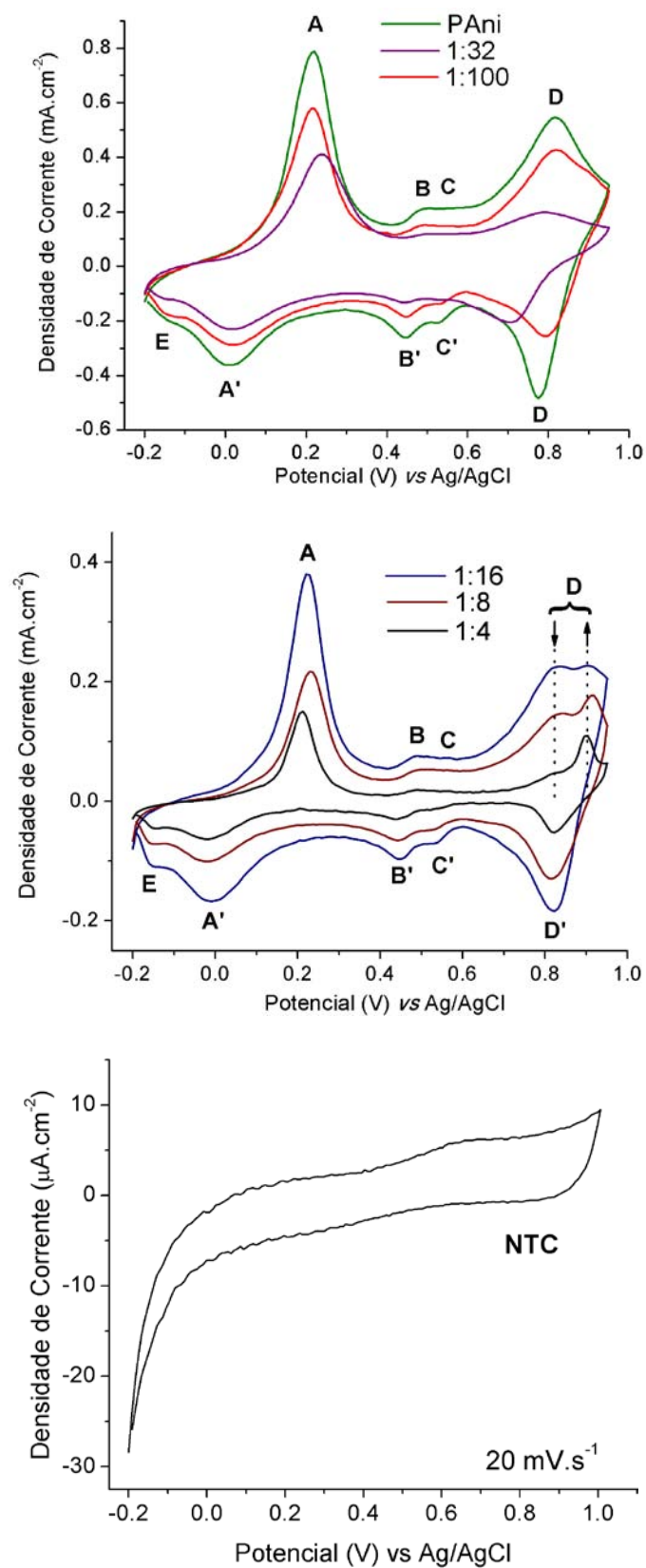


Figura 60. Voltamogramas cíclicos da polianilina e nanocompósitos, coletados em H₂SO₄, 0,5 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. Na parte inferior, voltamograma do filme dos NTC.

O voltamograma dos filmes dos NTC (Figura 60, parte inferior) não apresenta características muito pronunciadas nesta janela de potencial e as respostas nos voltamogramas dos nanocompósitos são dominados pelos processos do polímero. Nos voltamogramas é possível verificar os picos característicos da Polianilina, A/A' e D/D', aproximadamente nos potenciais de 0,22 V e 0,81 V (corrente anódica), correspondendo à oxidação dos estados leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/vernigranilina, respectivamente. Próximo ao potencial do segundo par redox (D/D'), a polianilina é instável em soluções aquosas e sofre degradação por meio de hidrólise. Portanto, para estudos mais extensos das propriedades eletroquímicas da polianilina, os dados devem ser obtidos em potenciais menores que 700 mV. ^[162]

Também são observados os chamados pares redox “do meio”, B/B' e C/C' (0,50 e 0,58 V, respectivamente), que estão relacionados à redução e oxidação de produtos de degradação e processos devido à presença de polímero reticulado. ^[37] Na aquisição dos voltamogramas, verifica-se que os picos B e C só aparecem após a formação da vernigranilina durante o primeiro ciclo, tornando-se mais pronunciado nos ciclos subsequentes, indicando que o polímero está se degradando ou tornando-se reticulado. Um pico “E” em -0,16 V que aparece na varredura catódica também está associado à produtos de degradação na cadeia. ^[37]

Conforme aumenta a concentração de NTC nos nanocompósitos (1:16, 1:8 e 1:4) verifica-se que a área dos voltamogramas torna-se menor indicando, portanto, menor corrente capacitiva, ou seja, as amostras estão se tornando mais condutoras. Nota-se também um estreitamento do pico A quando o conteúdo de NTC aumenta, indicando uma maior facilidade no processo de conversão da leucoesmeraldina para esmeraldina, que ocorre pela oxidação da cadeia e incorporação de contra-íons da solução. Outro aspecto observado nos voltamogramas é o valor do potencial do pico A, que diminui em aproximadamente 8 mV nos nanocompósitos com maior quantidade de NTC em relação à polianilina pura, sendo esta mais uma evidência de que o processo está facilitado (ocorre em menor potencial). Esta redução pode ser atribuída ao fato de que os NTC podem mediar a oxidação da polianilina, uma vez que são altamente condutores e estão em contato com regiões do polímero que não estão expostas diretamente na superfície do eletrodo.

Uma alteração notável nos voltamogramas ocorre em relação ao pico D (0,81 V), que tem sua densidade de corrente diminuída de acordo com o aumento de NTC, com concomitante aumento de intensidade de um pico adjacente em 0,9 V. A densidade de

corrente normalizada em relação ao pico A é apresentada na Figura 61, que mostra a diminuição do pico D.

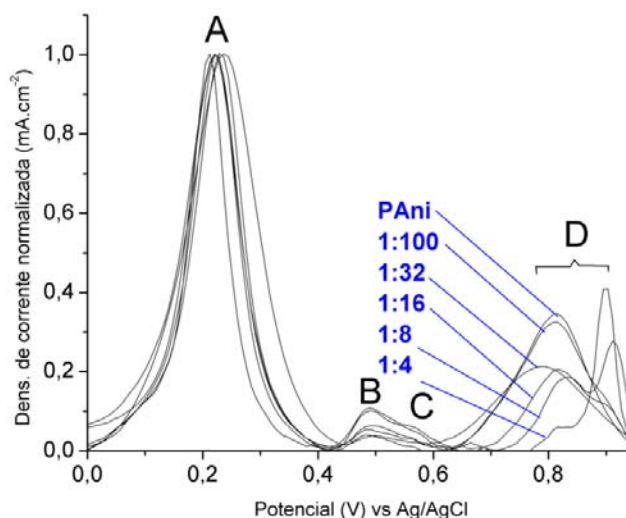


Figura 61. Densidade de corrente normalizada em relação à corrente do pico A.

De acordo com os dados anteriores, que demonstram uma clara interação dos NTC com o polímero no sentido de estabilizar sua forma polarônica, seria esperado que esta interação produzisse algum efeito no voltamograma dos nanocompósitos. O deslocamento do pico D para maiores potenciais indica que a interação PANi/NTC é acompanhada por uma transferência de carga do polímero para o NTC, tornando mais difícil a oxidação das cadeias do estado esmeraldina para o estado pernigranilina (estado mais oxidado).

Dados da literatura, baseados em medidas de espectroscopia de fotoelétrons e microscopia de sonda, permitem obter os valores das funções trabalho da PANi e dos NTC de múltipla camadas. ^[189-190] Estes dados permitem compor o diagrama de energias apresentado na Figura 62. O valor do *gap*, próximo a 3,5 eV (ΔE_g), está em concordância com os espectros UV-Vis obtidos (Figura 47). A banda de valência da PANi está em 5,1 eV, enquanto que os NTC em 4,5 eV, também de acordo com o UV-Vis dos NTC. ^[181] Pelas energias dos estados, verifica-se que os responsáveis por uma possível transferência de carga do polímero para os NTC seriam os estados polarônicos localizados no *gap*, presentes no estado esmeraldina. A energia destes estados, estimada em aproximadamente 3,5 eV pelos espectros UV-Vis (Fig. 47) é superior aos dos NTC (4,5 eV). Desta forma, estes dados corroboram o mecanismo de transferência de carga, que se manifesta de forma

mais evidente nos voltamogramas dos nanocompósitos com mais NTC (1:8 e 1:4), visto que nestes há uma maior proporção de polímero interagindo diretamente com NTC.

Outra observação importante é que somente o estado esmeraldina é estabilizado. O estado leucoesmeraldina, que não apresenta estados intermediários, não apresenta a mesma interação. Com isso, o efeito geral dos NTC no voltamograma da PAni é o afastamento dos pares A/A' e D/D', promovendo uma estabilização do estado intermediário esmeraldina.

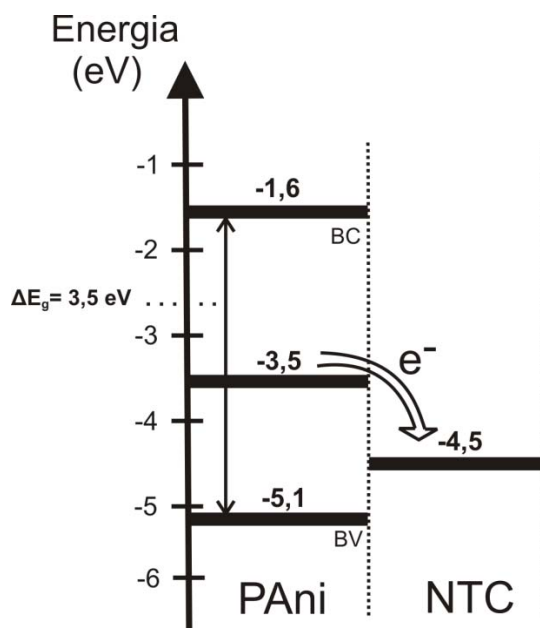


Figura 62. Diagrama de energia para a estrutura de bandas da PAni e NTC, demonstrando o mecanismo de transferência de carga proposto.

Os nanocompósitos foram avaliados quanto a sua estabilidade eletroquímica submetendo-os a 400 ciclos consecutivos na janela de -0.2V a $+0.55\text{V}$. Os ciclos estão apresentados na Figura 63. Os valores de densidade de corrente encontrados estão de acordo com a quantidade de polímero no nanocompósito. Verifica-se que a polianilina apresenta alta estabilidade, diminuindo a corrente anódica do pico A em aproximadamente 8% (em relação ao máximo de corrente) após 400 ciclos. O máximo de corrente tanto no polímero quanto no nanocompósito ocorre aproximadamente após 30 ciclos. No nanocompósito 1:4, verifica-se que a diminuição de corrente é de somente 4% após 400 ciclos, mostrando que a presença dos NTC aumenta em 100% a estabilidade eletroquímica do polímero. Uma observação secundária é que a coleta dos voltamogramas em potencial inferior a $0,7\text{ V}$ ocasiona o não aparecimento do pico na corrente catódica em -0.16 V (pico E), como verificado pelos voltamogramas da figura 60.

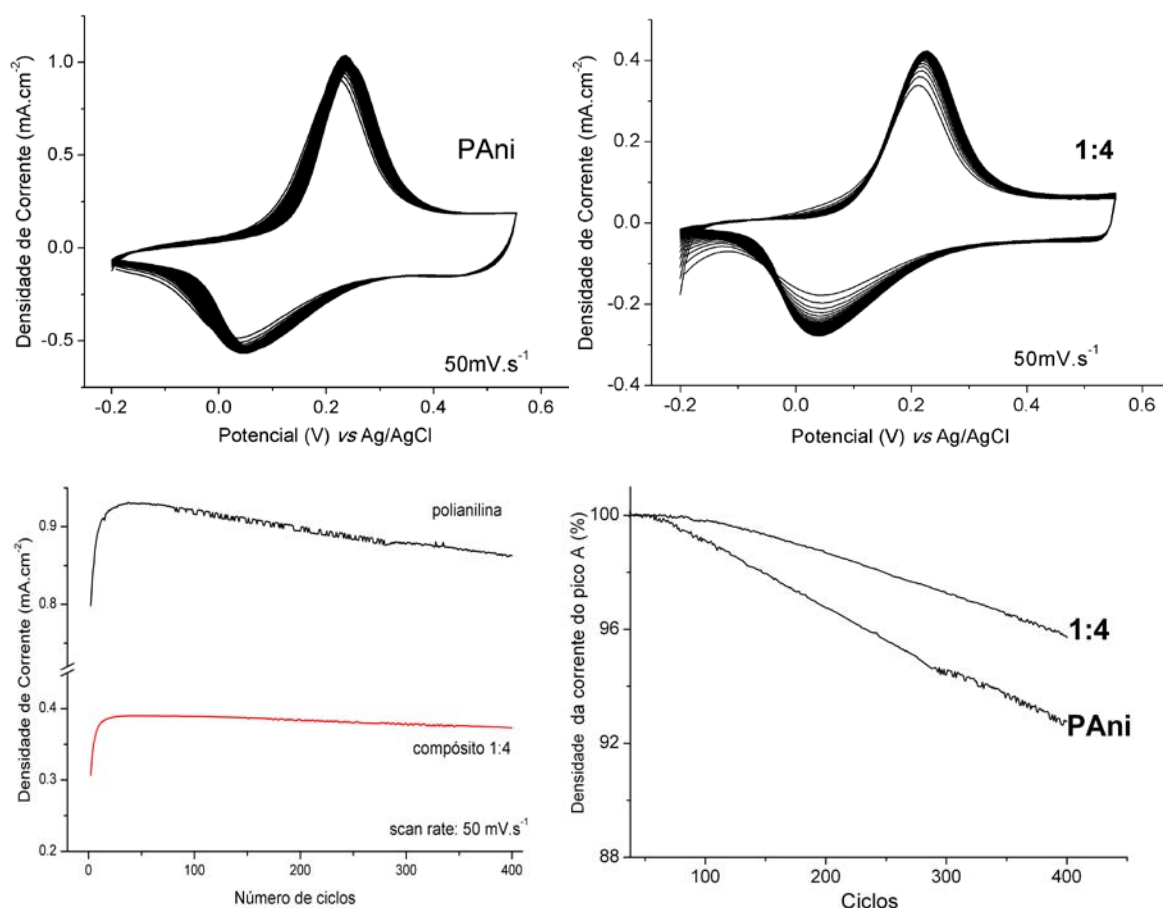


Figura 63. Parte Superior: Voltamogramas da polianilina pura e do nanocompósito 1:4 em 400 ciclos. Parte inferior: (Esquerda), Evolução da corrente do pico A em função do número de ciclos para polianilina e nanocompósito 1:4. (Direita), Densidade da corrente (%) em função dos ciclos a partir do máximo de corrente atingido. Velocidade de varredura foi 50 mV.s⁻¹.

4.2.9. Resistividade DC

Os filmes dos nanocompósitos foram avaliados quanto à sua resistividade pelo método das quatro pontas (Figura 64). Os valores estão apresentados em resistência de superfície ou resistência de folha ($k\Omega/\square$). A ordem de resistência encontrada é comparável para filmes finos de polianilina, conforme verificado na literatura.^[191-192] Foi encontrada uma considerável diminuição da resistividade nos materiais com o aumento da quantidade de NTC nos nanocompósitos. A condutividade das amostras PAni, 1:32 e 1:4 foram calculadas como 0.5 S.cm⁻¹, 2,1 S.cm⁻¹ e 9,5 S.cm⁻¹ respectivamente, com base na espessura dos filmes obtidas por um perfilômetro (630, 355 e 274 nm, respectivamente). Fatores geométricos do substrato que suportava os nanocompósitos foram considerados. Os filmes apresentaram-se bastante rugosos, conforme verificado pela morfologia, discutida nas imagens de MEV, e a média de espessura dos mesmos foi utilizada no

cálculo de condutividade. Valores de condutividade de NTC também foram obtidos diretamente de pastilhas de NTC. O valor é de aproximadamente $32 \pm 2 \text{ S.cm}^{-1}$.

Nos espectros de FTIR dos filmes, obtidos no modo ATR (Figura 45), verifica-se que a banda do polímero puro em 1106 cm^{-1} , relacionada à condutividade do polímero, aumenta de intensidade conforme o conteúdo de NTC nos nanocompósitos aumenta. Portanto, os valores de condutividade obtidos não se devem somente à presença dos NTC, que são excelentes condutores, mas à formação de uma polianilina também mais condutora.

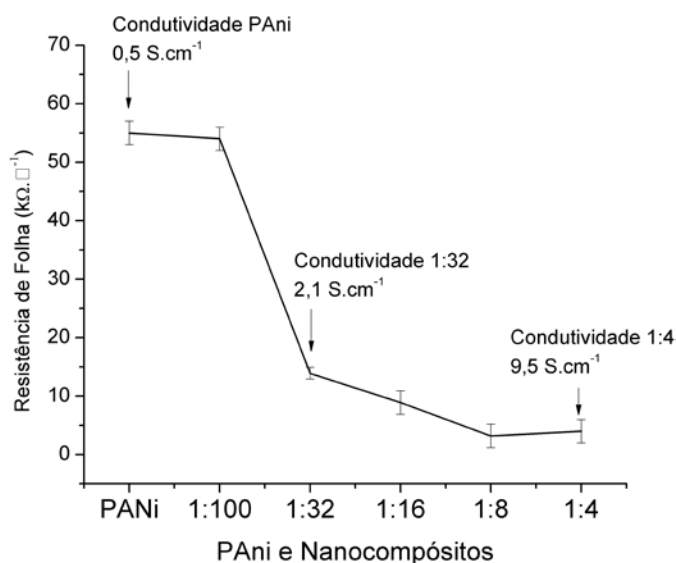


Figura 64. Gráfico de resistividade de folha dos filmes dos nanocompósitos.

4.2.10. Modelo de interação PANi/NTC

A imagem geral da interação NTC e polianilina, que resulta na variedade de alterações nas propriedades do polímero, se deve à interface onde ocorre o contato NTC e polianilina. Os resultados obtidos através de diferentes técnicas de caracterização indicam que esta interação promove alterações na conformação das cadeias do polímero, no qual também ocorre transferência de carga do polímero para os NTC (voltametria). Os resultados espectroscópicos (Raman, FTIR, UV-Vis) indicam que a interação é responsável pela preferência de unidades polarônicas deslocalizadas em relação à forma bipolarônica, acompanhadas por cadeias mais planares do polímero quando em contato próximo ao NTC (Raman, DRX). A interação aromática π - π (orbitais deslocalizados no lado externo da parede dos tubos juntamente com a estrutura aromática do polímero dopado) é um argumento teórico e experimental adequado para o sistema em questão. ^[81] Uma

representação esquemática da interação proposta para estes materiais está ilustrada na Figura 65.

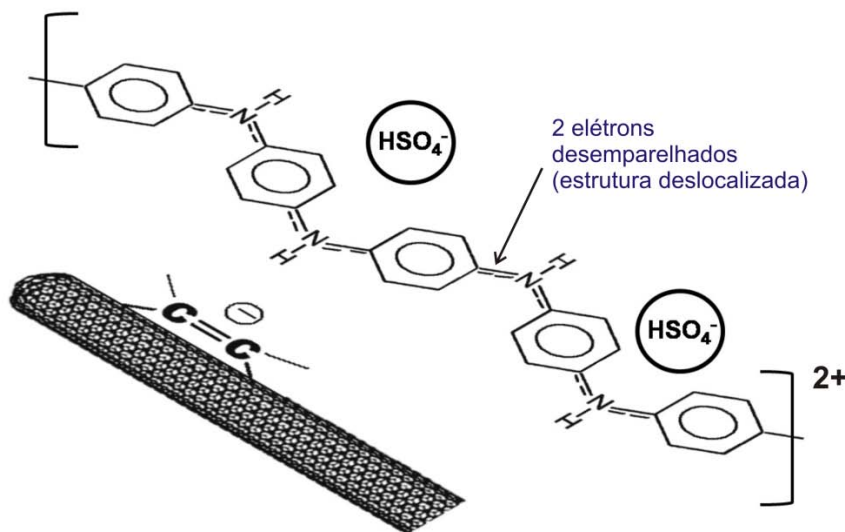


Figura 65. Esquema de interação NTC e polianilina.

Durante a síntese com o polímero, as cadeias crescem sobre as paredes do tubo. Sistemas baseados na interação π - π (interação aromática) ocorrem de forma empilhada, visto que nesta geometria a energia de estabilização é máxima. Com base nesta estabilização, cadeias mais alinhadas e planares se formam em volta do tubo. O polímero com estrutura bipolarônica acarretaria em grande distorção das cadeias e não formaria estruturas estáveis nas paredes do tubo. O crescimento do polímero por nucleação heterogênea, portanto, é induzido de forma a ter cadeias planares. Esta conformação planar permite a formação preferencial de uma estrutura deslocalizada (pôlarons deslocalizados) quando as cargas positivas são criadas na estrutura do polímero. A formação de uma estrutura $\text{NTC}^{(\delta-)} - (\text{PAni})^{2+}(\text{HSO}_4^-)_2$, onde a polianilina é atraída pelos elétrons deslocalizados dos NTC, transfere parte da densidade eletrônica do polímero para o NTC (dopagem tipo p).

4.2.11. Modelo de formação do filme auto-montável

Como consideração final, é importante discutir o mecanismo de formação dos filmes auto-sustentáveis. A polimerização interfacial é uma rota empregada para obtenção

de nanofibras de polianilina e é realizada sem agitação permitindo desta forma, a formação de estruturas transientes que dão origem às fibras, não sendo verificada a formação de filmes interfaciais, exceto pelo uso de agitação (como verificado neste trabalho). [53, 58] Nanofibras de PAni são observadas nos estágios iniciais da síntese convencional de PAni. [8, 53] Porém, condições como a agitação favorecem a nucleação heterogênea, que ocorre sobre as paredes do balão e sobre as nanofibras já formadas, promovendo um efeito de crescimento e aglomeração das partículas.

As imagens de microscopia eletrônica permitiram verificar que as sínteses com elevado conteúdo de NTC gerou estruturas de polímeros crescidas em volta dos tubos, o que indica que a polimerização ocorre, no início, sobre os NTC, que atuam como sementes para nucleação heterogênea. A importância da presença dos NTC no processo de polimerização pode ser vista pelo rendimento das reações, que aumenta consideravelmente com altas quantidades de NTC no meio (Figura 66). Outra evidência da influência dos NTC na polimerização é observada visualmente, com um aumento na cinética de polimerização, evidenciado pela rapidez com que as cores azul e verde aparecem no meio. Importante observar que apesar do polímero crescer por nucleação heterogênea de forma mais organizada ao redor dos NTC, uma fração considerável da PAni cresce de maneira amorfa.

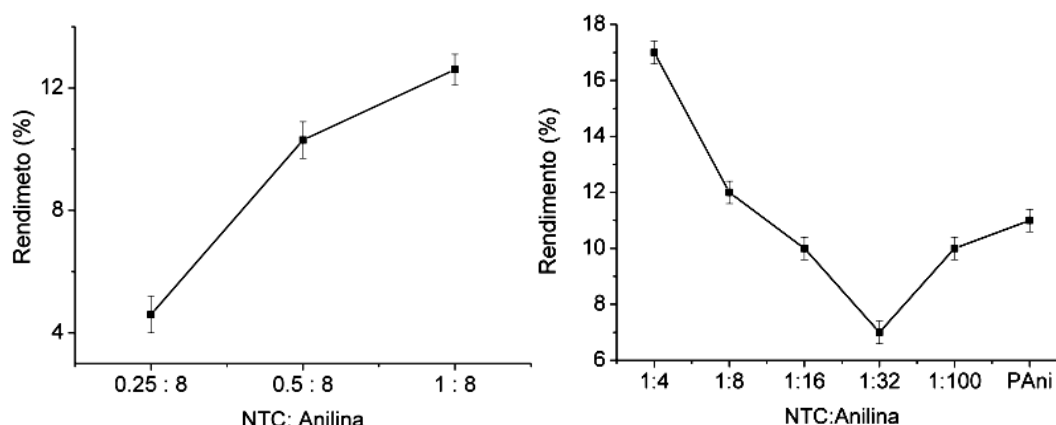


Figura 66. Esquerda: rendimento das sínteses mantendo a quantidade de anilina fixa e variando a quantidade de NTC; direita: rendimento das sínteses mantendo a quantidade de NTC fixa e variando a quantidade de anilina.

Os rendimentos das sínteses por polimerização interfacial são baixos, quando comparados à síntese convencional, visto que o contato dos reagentes depende da interface

água-tolueno. No caso específico deste trabalho, deve-se considerar ainda o fato de que o oxidante (PSA), que dá início à polimerização, também deve ser consumido pelas espécies metálicas presentes nos NTC. Os difratogramas de raios X, presentes na Figura 67, comparam NTC e NTC submetidos à solução de PSA, mostrando uma diminuição do pico relativo ao α -Fe, devido à oxidação pelo PSA. Nas sínteses, esta oxidação é parcial e as espécies metálicas ainda permanecem dentro das estruturas dos tubos, conforme verificado na Figura 58.

Outra observação importante é o efeito dos próprios NTC na polimerização. Variando a quantidade de NTC e fixando a de anilina, verifica-se o aumento do rendimento da reação conforme aumenta a massa de NTC. Isto se deve ao fato de que a nucleação homogênea apresenta cinética mais lenta que a nucleação heterogênea, portanto, quanto maior superfície existir na reação, mais rápida a polimerização se inicia.

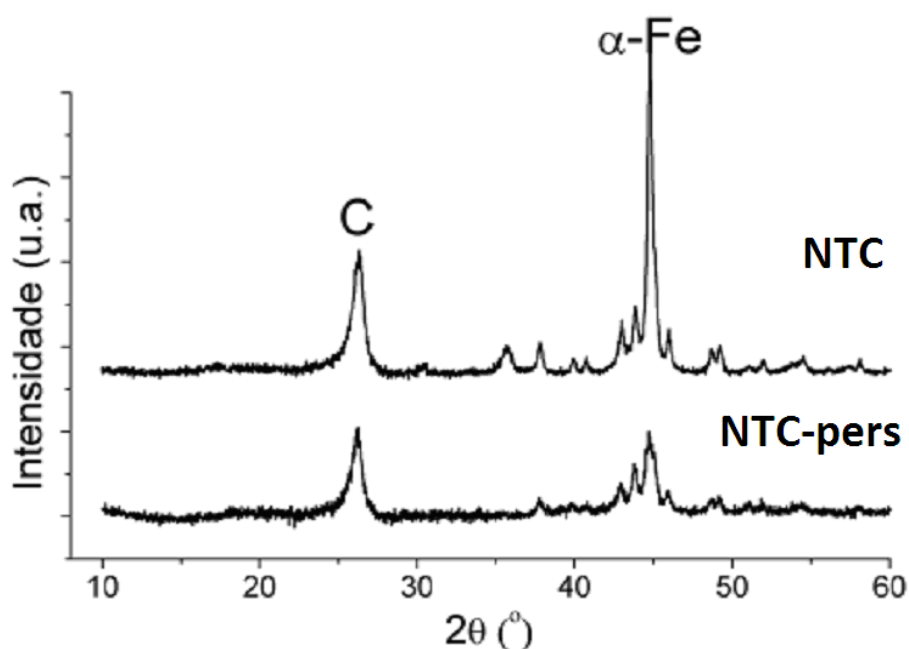


Figura 67. Difratograma dos NTC e NTC-pers (NTC em meio a PSA).

Quanto a esta alteração específica na cinética da polimerização, além do efeito termodinâmico (nucleação homogênea/heterogênea), alguns trabalhos na literatura propuseram a formação de complexos de transferência de carga entre o NTC e a anilina. Embora verificada sua viabilidade, seu efeito não é responsável por uma interação forte entre NTC e o monômero.^[29] Justamente por isso, muitas estratégias envolvem a formação de grupos funcionais nas paredes do tubo, de forma a gerar o par eletrostático carboxila-íon

anilínio ($\text{NTC-CO}_2\text{H}^-(^+\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5)$).^[104, 193] Impurezas metálicas dos NTC também podem ter efeito de catalisar a polimerização.^{9,[194]}

Em todos os casos, o efeito desejado é estabilizar a anilina próximo ao tubo, de forma a obter estruturas poliméricas mais homogêneas. Cineticamente, isto ocorre mediante o controle de concentração, temperatura e agitação. Quimicamente, isso é feito controlando como a superfície do tubo interage com o monômero. Alguns exemplos de interação da anilina com os NTC estão presentes na Figura 68.

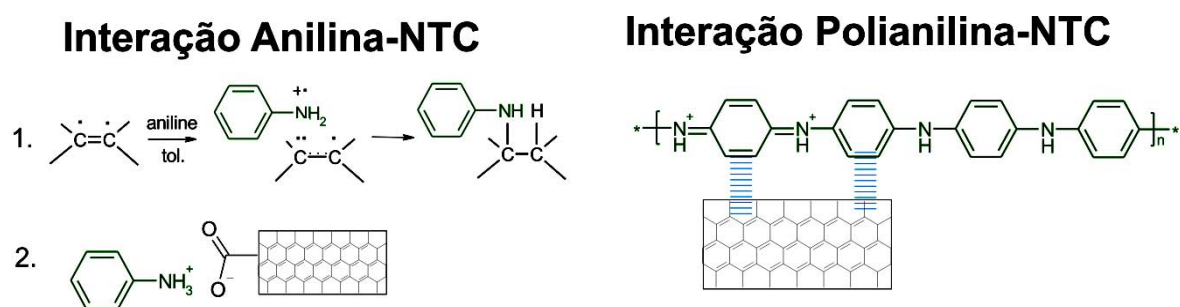


Figura 68. Esquerda: interações de anilina com NTC: (1) complexo de transferência de carga, (2) atração eletrostática. Direita: interação polianilina com NTC por interações π - π .

Sistemas de dois líquidos imiscíveis podem ser estabilizados pela inserção de partículas insolúveis (emulsões de Pickering, como descrito na Introdução). Nestes casos, as partículas minimizam a elevada tensão interfacial água/tolueno. Este modelo pode ser usado para explicar a formação de filmes interfaciais nos sistemas estudados neste trabalho. Segundo o modelo proposto (Figura 69), durante a agitação, pequenas gotas de tolueno são dispersas na fase aquosa. Gradativamente, os NTC presentes no tolueno migram para a interface enquanto procede a polimerização da anilina. Esta, como discutido anteriormente, ocorre preferencialmente sobre os NTC, ainda mais com a presença de agitação, uma vez que a agitação aumenta consideravelmente a área da interface água/tolueno. Posteriormente, os NTC e os NTC já encapados com polímero (Sínteses 1:16, 1:8 e 1:4) permanecem na interface. No caso da polianilina, nanofibras permanecem na interface e no caso das sínteses 1:32 e 1:100, uma mistura de NTC, NTC encapados e polianilina estabilizam a interface. Tais estruturas formam uma malha em volta da área de contato água-tolueno. Interrompendo a agitação, a separação das fases leva à aglomeração das gotículas e as malhas NTC/PAni de cada gotícula também se aglomeram, formando um filme contínuo na interface. Para atestar a generalidade do mecanismo de formação,

reações semelhantes (com agitação) foram realizadas em outro líquido orgânico (clorofórmio) e também em sínteses contendo somente NTC e somente na polimerização da anilina, sendo obtidos filmes em todas.

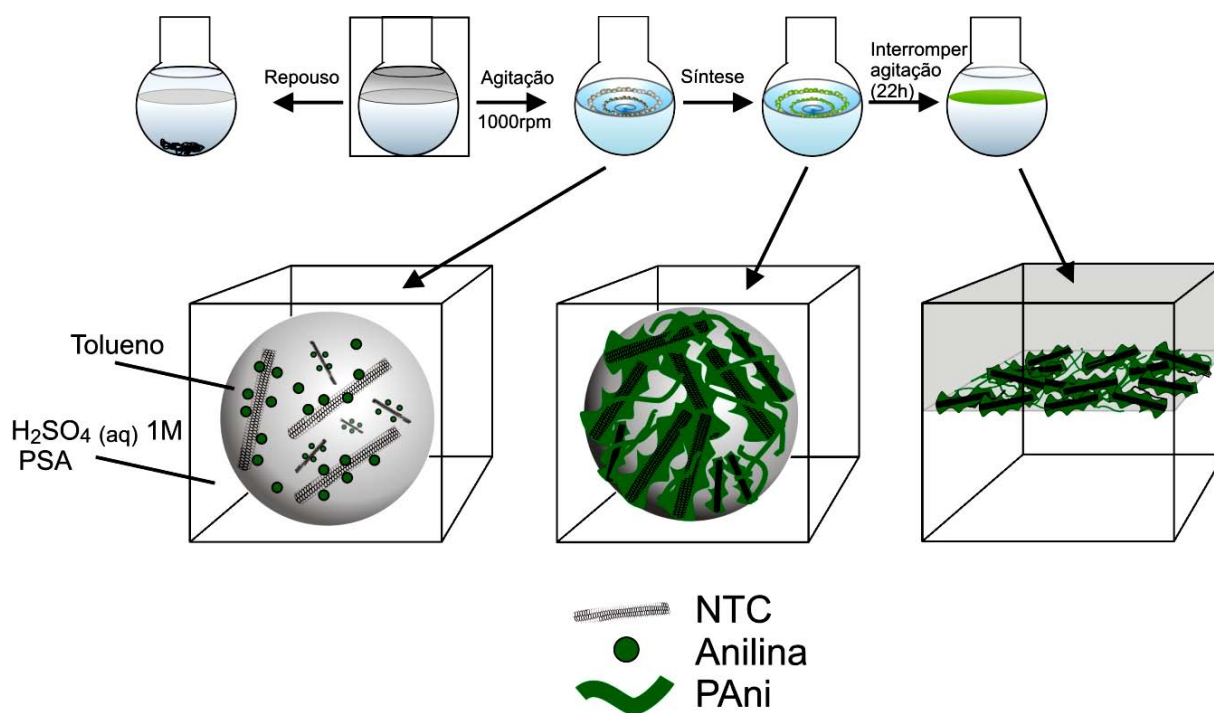


Figura 69. Esquema de formação do filme auto-montável de NTC e polianilina.

5. Conclusões

(i) O tratamento efetuado nos NTC mostrou-se satisfatório no sentido de obter uma amostra mais purificada de NTC sem afetar de forma significativa sua estrutura.

(ii) Os principais objetivos propostos neste trabalho foram alcançados com êxito. Foram obtidos nanocompósitos PAni/NTC, contendo diferentes proporções entre os componentes na forma de filmes auto-montáveis. A formação destes filmes é inerente ao uso do sistema interfacial. Filmes já formados destes nanocompósitos representam uma vantagem em relação a outros sistemas semelhantes, visto que não necessitam de etapa de processamento pós-síntese.

(iii) A caracterização dos diferentes materiais obtidos por técnicas de microscopia, espectroscópicas, eletroquímicas, bem como medidas de condutividade elétrica, indicam a formação de cadeias de polianilina mais planares devido ao crescimento destas por meio de nucleação heterogênea. Os nanotubos, por induzirem cadeias mais planares, promovem a estabilização de estruturas polarônicas. Uma discrepância entre dados de Raman e FTIR, normalmente não discutida na literatura para os sistemas NTC/PAni foi estudada graças à formação dos filmes dos nanocompósitos; uma explicação foi proposta para esta discrepância, uma vez que os dados encontrados neste trabalho mostram concordância entre as duas técnicas.

(iv) Através deste conjunto de técnicas, pode-se comprovar a efetiva interação entre os NTC e a PAni, correspondendo a um processo de transferência de carga do polímero para o NTC, que melhora as propriedades dos nanocompósitos. Os mecanismos de polimerização por nucleação heterogênea foram discutidos, e uma proposta para a formação dos filmes foi também apresentada, baseado no modelo de emulsões de Pickering.

Como consideração final, cabe ressaltar o ineditismo associado aos materiais apresentados neste trabalho, pois não há relatos na literatura, até o momento, sobre um processo de síntese e processamento de um material complexo (como os nanocompósitos NTC/PAni) são realizados em uma única etapa. Esta síntese pode ser considerada uma nova rota geral para preparação de diferentes nanocompósitos, sendo que nosso grupo de pesquisa já está trabalhando em sua viabilidade. Uma continuação natural do trabalho

consiste no aproveitamento das propriedades dos nanocompósitos aqui sintetizados, visando sua utilização em sistemas e dispositivos.

6. Etapas Futuras

- (i) Estudo da viabilidade de extensão da rota aqui desenvolvida na preparação de nanocompósitos com outros polímeros (politiofeno, polipirrol, PPV, entre outros) e com outros materiais inorgânicos (nanopartículas metálicas, óxidos, etc.)
- (ii) Caracterização dos filmes formados por espectroscopia Raman ressonante, utilizando diferentes linhas de excitação e por espectroeletroquímica Raman.
- (iii) Utilização dos nanocompósitos na preparação de diferentes dispositivos como fotovoltaicos, sensores eletroquímicos, dispositivos eletrocrômicos, entre outros.

7. Referências Bibliográficas

- [1] FAHLMAN, B. D., **Materials chemistry**, Springer, Dordrecht, 2007.
- [2] CHUNLI, B., Nano Rising. **Nature**, v. 456, p.36-37, 2008.
- [3] JANG, J. 2006. Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications. Pp. 189-260. *Emissive Materials Nanomaterials*.
- [4] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p.1098, 1977.
- [5] INZELT, G., **Conducting polymers: a new era in electrochemistry**, Springer, 2008.
- [6] FREUND, M. S., **Self-doped conducting polymers**, Wiley, Chichester, England ;, 2007.
- [7] WALLACE, G. G., **Conductive electroactive polymers : intelligent polymer systems**, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [8] SKOTHEIM, T. A., REYNOLDS, J. R., **Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers : processing and applications**, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [9] OLIVEIRA, H. P. M. D., COSSIELLO, R. F., ATVARIS, T. D. Z., AKCELRUD, L., Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, p.277-286, 2006.
- [10] CHANDRASEKHAR, P., ZAY, B. J., MCQUEENEY, T., BIRUR, G. C., SITARAM, V., MENON, R., COVIELLO, M., ELSENBÄUMER, R. L., Physical, chemical, theoretical aspects of conducting polymer electrochromics in the visible, IR and microwave regions. **Synthetic Metals**, v. 155, p.623-627, 2005.
- [11] BREDAS, J. L., STREET, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p.309-315, 1985.
- [12] VARELA-ALVAREZ, A., SORDO, J. A., SCUSERIA, G. E., Doping of Polyaniline by Acid-Base Chemistry: Density Functional Calculations with Periodic Boundary Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.11318-11327, 2005.
- [13] FISHER, A. J., HAYES, W., WALLACE, D. S., Polarons and solitons. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, p.5567-5593, 1989.
- [14] **Journal of Colorists and Dyists**, v., 1842.
- [15] 2008. Polyaniline as A Promising Conducting Polymer. Pp. 16-46. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*.
- [16] HUANG, W.-S., HUMPHREY, B. D., MACDIARMID, A. G., Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 82, p.2385 - 2400, 1986.

- [17] GENIÈS, E. M., LAPKOWSKI, M., PENNEAU, J. F., Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 249, p.97-107, 1988.
- [18] STEJSKAL, J., GILBERT, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, p.857-867, 2002.
- [19] LEE, K., CHO, S., HEUM PARK, S., HEEGER, A. J., LEE, C.-W., LEE, S.-H., Metallic transport in polyaniline. **Nature**, v. 441, p.65-68, 2006.
- [20] CHINN, D., DUBOW, J., LI, J., JANATA, J., JOSOWICZ, M., Comparison of Chemically and Electrochemically Prepared Polyaniline Films. 2. Optical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 7, p.1510-1518, 1995.
- [21] BERNARD, M. C., HUGOT-LE GOFF, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.595-603, 2006.
- [22] ZHANG, Z., WEI, Z., WAN, M., Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids. **Macromolecules**, v. 35, p.5937-5942, 2002.
- [23] HENNIG, C., HALLMEIER, K. H., SZARGAN, R., XANES investigation of chemical states of nitrogen in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 92, p.161-166, 1998.
- [24] NASCIMENTO, G. M. D., TEMPERINI, M. L. A., Elucidando os estados de oxidação do nitrogênio através da espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do nitrogênio. **Quim. Nova**, v. 29, p.823-828, 2006.
- [25] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p.85-92, 1995.
- [26] SILVA, J. E. P. D., TEMPERINI, M. L. A., TORRESI, S. I. C. D., Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1887-1891, 1999.
- [27] COCHET, M., LOUARN, G., QUILLARD, S., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **J. Raman Spectrosc.**, v. 31, p.1041-1049, 2000.
- [28] XIA, Y., WIESINGER, J. M., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., **Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method**. **Chem. Mater**, v. 7, 1995.
- [29] CHEUNG, W., CHIU, P. L., PARAJULI, R. R., MA, Y., ALI, S. R., HE, H., Fabrication of high performance conducting polymer nanocomposites for biosensors and flexible electronics: summary of the multiple roles of DNA dispersed and functionalized single walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p.6465-6480, 2009.

- [30] CHEN, J., WINTHER-JENSEN, B., PORNPOTTKUL, Y., WEST, K., KANE-MAQUIRE, L., WALLACE, G. G., Synthesis of chiral polyaniline films via chemical vapor phase polymerization. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 9, p.C9-C11, 2006.
- [31] POUGET, J. P., JOZEFOWICZ, M. E., EPSTEIN, A. J., TANG, X., MACDIARMID, A. G., X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p.779-789, 1991.
- [32] WINOKUR, M. J., MATTES, B. R., **Macromolecules**, v. 31, p.8183, 1998.
- [33] KINLEN, P. J., LIU, J., DING, Y., GRAHAM, C. R., REMSEN, E. E., **Macromolecules**, v. 31, 1998.
- [34] MARIE, E., ROTHE, R., ANTONIETTI, M., LANDFESTER, K., Synthesis of Polyaniline Particles via Inverse and Direct Miniemulsion. **Macromolecules**, v. 36, p.3967-3973, 2003.
- [35] YU, Y., CHE, B., SI, Z., LI, L., CHEN, W., XUE, G., Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion. **Synthetic Metals**, v. 150, p.271-277, 2005.
- [36] HENTZE, H.-P., KALER, E. W., Polymerization of and within self-organized media. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, p.164-178, 2003.
- [37] ARSOV, L. D., Electrochemical study of polyaniline deposited on a titanium surface. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, p.266-272, 1998.
- [38] LI, W., WANG, H.-L., Electrochemical Synthesis of Optically Active Polyaniline Films. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p.1793-1798, 2005.
- [39] PRON, A., GENAUD, F., MENARDO, C., NECHTSCHIN, M., **Synthetic Metals**, v. 24, p.193, 1988.
- [40] RODRIGUES, M. A., DE PAOLI, M.-A., Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**, v. 43, p.2957-2962, 1991.
- [41] TAGOWSKA, M., PALYS, B., JACKOWSKA, K., Polyaniline nanotubules--anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 142, p.223-229, 2004.
- [42] CHEN, Y., KANG, E. T., NEOH, K. G., Electroless polymerization of aniline on platinum and palladium surfaces. **Applied Surface Science**, v. 185, p.267-276, 2002.
- [43] CHIOU, N.-R., Aligned and oriented polyaniline nanofibers: fabrication and applications, 2006.
- [44] ZHANG, X., GOUX, W. J., MANOHAR, S. K., Synthesis of Polyaniline Nanofibers by "Nanofiber Seeding". **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p.4502-4503, 2004.
- [45] LI, D., KANER, R. B., How nucleation affects the aggregation of nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p.2279-2282, 2007.
- [46] LI, D., KANER, R. B., Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p.968-975, 2005.
- [47] D.J. CARDIN, Encapsulated Conducting Polymers. **Advanced Materials**, v. 14, p.553-563, 2002.

- [48] LI, D., HUANG, J., KANER, R. B., Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 0, 2001.
- [49] MARTIN, C. R., Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials. **Chemistry of Materials**, v. 8, p.1739-1746, 1996.
- [50] QIU, H., WAN, M., MATTHEWS, B., DAI, L., Conducting Polyaniline Nanotubes by Template-Free Polymerization. **Macromolecules**, v. 34, p.675-677, 2001.
- [51] MIAO, Z., WANG, Y., LIU, Z., HUANG, J., HAN, B., SUN, Z., DU, J., Synthesis of Polyaniline Nanofibrous Networks with the Aid of an Amphiphilic Ionic Liquid. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p.227-230, 2006.
- [52] OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.
- [53] HUANG, J., KANER, R. B., A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p.851-855, 2004.
- [54] XU, X., CHEN, L., WANG, C., YAO, Q., FENG, C., Template synthesis of heterostructured polyaniline/Bi₂Te₃ nanowires. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p.2163-2166, 2005.
- [55] CHIOU, N.-R., LEE, L. J., EPSTEIN, A. J., Self-Assembled Polyaniline Nanofibers/Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 19, p.3589-3591, 2007.
- [56] CHIOU, N.-R., EPSTEIN, A. J., Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization. **Advanced Materials**, v. 17, p.1679-1683, 2005.
- [57] **Interfacial nanochemistry: molecular science and engineering at liquid-liquid interfaces**, Kluwer Academic / Plenum Publisher, 2005.
- [58] S.-H. LEE, D.-H. L., K. LEE, C.-W. LEE,, High-Performance Polyaniline Prepared via Polymerization in a Self-Stabilized Dispersion. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p.1495-1500, 2005.
- [59] WANG, J., WANG, J., ZHANG, X., WANG, Z., Assembly of Polyaniline Nanostructures. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 28, p.84-87, 2007.
- [60] MICHAELSON, J. C., MCEVOY, A. J., Interfacial polymerization of aniline. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 79-80, 1994.
- [61] RAO, C. N. R., KALYANIKUTTY, K. P., The Liquid-Liquid Interface as a Medium To Generate Nanocrystalline Films of Inorganic Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p.489-499, 2008.
- [62] ZIEMELIS, K., Putting it on plastic. **Nature**, v. 393, p.619-620, 1998.
- [63] REDDY, K. R., LEE, K. P., GOPALAN, A. I., Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, p.49-56, 2008.

- [64] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56, 1991.
- [65] JORIO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. (eds.) 2008. Carbon Nanotubes - Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. Springer.
- [66] CHEN, W., PAN, X., WILLINGER, M.-G., SU, D. S., BAO, X., Facile Autoreduction of Iron Oxide/Carbon Nanotube Encapsulates. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p.3136-3137, 2006.
- [67] ZHENG, L. X., O'CONNELL, M. J., DOORN, S. K., LIAO, X. Z., ZHAO, Y. H., AKHADOV, E. A., HOFFBAUER, M. A., ROOP, B. J., JIA, Q. X., DYE, R. C., PETERSON, D. E., HUANG, S. M., LIU, J., ZHU, Y. T., Ultralong single-wall carbon nanotubes. **Nature Materials**, v. 3, p.673-676, 2004.
- [68] NOVOSELOV, K. S., Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [69] TERRONES, M., Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annu. Rev. Mater.Res.**, v. 33, p.419–501 2003.
- [70] WANG, X.-L., DOU, S. X., ZHANG, C., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **NPG Asia Materials**, v. 2, p.31-38, 2010.
- [71] SCHÖNENBERGER, C., BACHTOLD, A., STRUNK, C., SALVETAT, J. P., FORRÓ, L., Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, p.283-295, 1999.
- [72] KATAURA, H., KUMAZAWA, Y., MANIWA, Y., UMEZU, I., SUZUKI, S., OHTSUKA, Y., ACHIBA, Y., Optical properties of single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 103, p.2555-2558, 1999.
- [73] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P. (eds.) 2001. Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties and Applications Springer.
- [74] RAO, A. M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. **Science**, v. 275, p.187-191, 1997.
- [75] O'CONNELL, M. J. (ed.) 2006. Carbon Nanotubes: properties and applications. CRC Press.
- [76] LANGER, L., BAYOT, V., GRIVEI, E., ISSI, J. P., HEREMANS, J. P., OLK, C. H., STOCKMAN, L., VAN HAESSENDONCK, C., BRUYNSERAEDE, Y., Quantum Transport in a Multiwalled Carbon Nanotube. **Physical Review Letters**, v. 76, p.479, 1996.
- [77] FRANK, S., PONCHARAL, P., WANG, Z. L., HEER, W. A., NBSP, DE, Carbon Nanotube Quantum Resistors. **Science**, v. 280, p.1744-1746, 1998.

- [78] LOISEAU, A. Understanding carbon nanotubes : from basics to applications. Springer, Berlin; New York.
- [79] CHA, S. I., KIM, K. T., LEE, K. H., MO, C. B., JEONG, Y. J., HONG, S. H., Mechanical and electrical properties of cross-linked carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.482-488, 2008.
- [80] CHEN, H., MUTHURAMAN, H., STOKES, P., ZOU, J., LIU, X., WANG, J., KHONDAKER, S. I., ZHAN, L., Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposites fabrication using trifluoroacetic acid as a co-solvent. **Nanotechnology**, v. 18, p.415606-415615, 2007.
- [81] GRIMME, S., Do Special Noncovalent pi-pi Stacking Interactions Really Exist? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p.3430-3434, 2008.
- [82] M. TERRONES, H. TERRONES, F. B., J.-C. CHARLIER, AJAYAN, P. M., Coalescence of single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 288, p.1226, 2000.
- [83] CHEN, W., PAN, X., BAO, X., Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes. **Journal of American Chemical Society**, v. 129, p.7421-7426, 2007.
- [84] CUMINGS, J., ZETTL, A., Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes. **Science**, v. 289, p.602, 2000.
- [85] DAI, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1035-1044, 2002.
- [86] SATO, S., KAWABATA, A., NIHEI, M., AWANO, Y., Growth of diameter-controlled carbon nanotubes using monodisperse nickel nanoparticles obtained with a differential mobility analyzer. **Chemical Physics Letters**, v. 382, p.361–366, 2003.
- [87] MORA, E., TOKUNE, T., HARUTYUNYAN, A. R., Continuous production of single-walled carbon nanotubes using a supported floating catalyst. **Carbon**, v. 45, p.971-977, 2007.
- [88] LI, Y., KIM, W., ZHANG, Y., ROLANDI, M., WANG, D., DAI, H., Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p.11424-11431, 2001.
- [89] ANDREWS, R., JACQUES, D., QIAN, D., RANTELL, T., Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1008-1017, 2002.
- [90] SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., Carbon nanotubes by the metallocene route. **Chemical Physics Letters**, v. 267, p.276-280 1997.
- [91] LEONHARDT, A., HAMPEL, S., MÜLLER, C., MÖNCH, I., KOSEVA, R., RITSCHEL, M., ELEFANT, D., BIEDERMANN, K., BÜCHNER, B., Synthesis, properties, and applications of ferromagnetic-filled carbon nanotubes. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, p.380-387, 2006.

- [92] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548 2003.
- [93] DAI, H., RINZLER, A. G., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E., Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 260, p.471-475, 1996.
- [94] HELVEG, S., LÓPEZ-CARTES, C., SEHESTED, J., HANSEN, P. L., CLAUSEN, B. S., ROSTRUP-NIELSEN, J. R., ABILD-PEDERSEN, F., NORSKOV, J. K., Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. **Nature**, v. 427, p.426, 2004.
- [95] RODRIGUEZ-MANZO, J. A., TERRONES, M., TERRONES, H., KROTO, H. W., SUN, L., BANHART, F., *In situ* nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles. **Nature Nanotechnology**, v. 2, p.307-311, 2007.
- [96] DU, G., FENG, S., ZHAO, J., SONG, C., BAI, S., ZHU, Z., Particle-Wire-Tube mechanism for carbon nanotube evolution. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p.15405-15414, 2006.
- [97] AGUILAR-ELGUÉZABAL, A., ANTÚNEZ, W., ALONSO, G., DELGADO, F. P., ESPINOSA, F., MIKI-YOSHIDA, M., Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p.1329-1335, 2006.
- [98] DUPUIS, A.-C., The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, p.929-961, 2005.
- [99] HOU, P.-X., LIU, C., CHENG, H.-M., Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.2003-2025, 2008.
- [100] FILHO, A. G. D. S., FAGAN, S. B., Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Quim. Nova**, v. 30, p.1695-1703, 2007.
- [101] VALENTINI, L., BON, S. B., KENNY, J. M., Electrodeposited carbon nanotubes as template for the preparation of semi-transparent conductive thin films by in situ polymerization of methyl methacrylate. **Carbon**, v. 45, p.2685–2691, 2007.
- [102] COCHET, M., MASER, W. K., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A., MARTINEZ, M. T., BENOIT, J.-M., SCHREIBER, J., CHAUVET, O., Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. **Chemical Communications**, v., p.1450-1451, 2001.
- [103] H. ZENGIN, W. Z., J. JIN, R. CZERW, D.W. SMITH JR., L. ECHEGOYEN, D.L. CARROLL, S.H. FOULGER, J. BALLATO,, Carbon Nanotube Doped Polyaniline. **Advanced Materials**, v. 14, p.1480-1483, 2002.

- [104] BAIBARAC, M., BALTOG, I., LEFRANT, S., MEVELLEC, J. Y., CHAUVET, O., Polyaniline and Carbon Nanotubes Based Composites Containing Whole Units and Fragments of Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.4149-4156, 2003.
- [105] SAINZ, R., BENITO, A. M., MARTINEZ, M. T., GALINDO, J. F., SOTRES, J., BARO, A. M., CORRAZE, B., CHAUVET, O., DALTON, A. B., BAUGHMAN, R. H., MASER, W. K., A soluble and highly functional polyaniline-carbon nanotube composite. **Nanotechnology**, v. 16, p.S150-S154, 2005.
- [106] ZHANG, H., CAO, G., WANG, Z., YANG, Y., SHI, Z., GU, Z., Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1056-1059, 2008.
- [107] BIJU, P., JINING, X., JOSE, K. A., VIJAY, K. V., A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites. **Smart Materials and Structures**, v. 13, p.N105-N108, 2004.
- [108] KONYUSHENKO, E. N., KAZANTSEVA, N. E., STEJSKAL, J., TRCHOVA, M., KOVÁROVÁ, J., SAPURINA, I., TOMISHKO, M. M., DEMICHEVA, O. V., PROKES, J., Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p.231–240 2008.
- [109] CZERW, R., GUO, Z., AJAYAN, P. M., SUN, Y. P., CARROLL, D. L., Organization of Polymers onto Carbon Nanotubes: A Route to Nanoscale Assembly. **Nano Lett.**, v. 1, p.423-427, 2001.
- [110] KYMAKIS, E., AMARATUNGA, G. A. J., Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 10, p.300-305, 2005.
- [111] WU, M., ZHANG, L., WANG, D., GAO, J., ZHANG, S., Electrochemical capacitance of MWCNT/polyaniline composite coatings grown in acidic MWCNT suspensions by microwave-assisted hydrothermal digestion. **Nanotechnology**, v. 18, p.385603, 2007.
- [112] KONG, L., LU, X., ZHANG, W., Facile synthesis of multifunctional multiwalled carbon nanotubes/Fe₃O₄ nanoparticles/polyaniline composite nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p.628-636, 2008.
- [113] GUO, D.-J., LI, H.-L., Well-dispersed multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p.445-449, 2005.
- [114] DHAND, C., ARYA, S. K., SINGH, S. P., SINGH, B. P., DATTA, M., MALHOTRA, B. D., Preparation of polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite by novel electrophoretic route. **Carbon**, v. 46, p.1727-1735, 2008.

- [115] BAIBARAC, M., GOMÉZ-ROMERO, P., Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes from Fancy Materials to Functional Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p.1-14, 2006.
- [116] XU, J., YAO, P., WANG, Y., HE, F., WU, Y., Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nano-composite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v., 2008.
- [117] SMALL, W. R., MASDAROLOMOOR, F., WALLACE, G. G., PANHUIS, M. I. H., Inkjet deposition and characterization of transparent conducting electroactive polyaniline composite films with a high carbon nanotube loading fraction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p.4359-4361, 2007.
- [118] ZOU, Y., SUN, L., XU, F., Prussian Blue electrodeposited on MWNTs-PANI hybrid composites for H₂O₂ detection. **Talanta**, v. 72, p.437-442, 2007.
- [119] SANTHOSH, P., MANESH, K. M., GOPALAN, A., LEE, K.-P., Fabrication of a new polyaniline grafted multi-wall carbon nanotube modified electrode and its application for electrochemical detection of hydrogen peroxide. **Analytica Chimica Acta**, v. 575, p.32-38, 2006.
- [120] MANESH, K. M., SANTHOSH, P., KOMATHI, S., KIM, N. H., PARK, J. W., GOPALAN, A. I., LEE, K.-P., Electrochemical detection of celecoxib at a polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 626, p.1-9, 2008.
- [121] HORE, D. K., WALKER, D. S., RICHMOND, G. L., Layered Organic Structure at the Carbon Tetrachloride-Water Interface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p.752-753, 2007.
- [122] MOORE, F. G., RICHMOND, G. L., Integration or Segregation: How Do Molecules Behave at Oil/Water Interfaces? **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p.739-748, 2008.
- [123] PICKERING, S. U., Emulsions. **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 91, p.2001-2021, 1907.
- [124] WANG, D., DUAN, H., MOHWALD, H., The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles. **Soft Matter**, v. 1, p.412-416, 2005.
- [125] BINKS, B. P., LUMSDON, S. O., Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. **Langmuir**, v. 16, p.8622-8631, 2000.
- [126] BINKS, B. P., Colloidal particles at liquid interfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p.6298-6299, 2007.
- [127] BINDER, W. H., Supramolecular Assembly of Nanoparticles at Liquid-Liquid Interfaces. **Angew. Chem. Int. Ed**, v. 44, p.5172-5175, 2005.
- [128] LIN, Y., SKAFF, H., EMRICK, T., DINSMORE, A. D., RUSSELL, T. P., Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces. **Science**, v. 299, p.226-229, 2003.
- [129] LEE, K. Y., KIM, M., HAHN, J., SUH, J. S., LEE, I., KIM, K., HAN, S. W., Assembly of Metal Nanoparticle-Carbon Nanotube Composite Materials at the Liquid/Liquid Interface. **Langmuir**, v. 22, p.1817-1821, 2006.

- [130] KANG, M., MYUNG, S. J., JIN, H.-J., Nylon 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization. **Polymer**, v. 47, p.3961-3966, 2006.
- [131] OLIVEIRA, M. M., Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades, 2005.
- [132] GIROTTO, E. M., SANTOS, I. A., Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p.639-647, 2002.
- [133] MANIWA, Y., FUJIWARA, R., KIRA, H., TOU, H., NISHIBORI, E., TAKATA, M., SAKATA, M., FUJIWARA, A., ZHAO, X., IJIMA, S., ANDO, Y., Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere: An x-ray diffraction study. **Physical Review B**, v. 64, p.073105, 2001.
- [134] LEONHARDT, A., RITSCHER, M., KOZHUHAROVA, R., GRAFFA, A., MÜHLA, T., HUHLEB, R., MÖNCHA, I., ELEFANTA, D., SCHNEIDER, C. M., Synthesis and properties of filled carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p.790-793, 2003.
- [135] CAVA, C. E., POSSAGNO, R., SCHNITZLER, M. C., ROMAN, P. C., OLIVEIRA, M. M., LEPIENSKY, C. M., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. **Chemical Physics Letters**, v. 444, p.304-308, 2007.
- [136] GOLBERG, D., MITOME, M., MULLER, C., TANG, C., LEONHARDT, A., BANDO, Y., Atomic structures of iron-based single-crystalline nanowires crystallized inside multi-walled carbon nanotubes as revealed by analytical electron microscopy. **ACTA MATERIALIA**, v. 54, p.2567-2576, 2006.
- [137] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p.3980-3986, 2009.
- [138] STEJSKAL, J., KRATOCHVIL, P., SPÍRKOVÁ, M., Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline. **Polymer**, v. 36, p.4135-4140, 1995.
- [139] SIDOROV, A. N., PABBA, S., HEWAPARAKRAMA, K. P., COHN, R. W., SUMANASEKERA, G. U., Side-by-side comparison of Raman spectra of anchored and suspended carbon nanomaterials. **Nanotechnology**, v. 19, p.195708, 2008.
- [140] MCCULLOCH, D. G., PRAWER, S., HOFFMAN, A., Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon. **Physical Review B**, v. 50, p.5905, 1994.
- [141] NEMANICH, R. J., SOLIN, S. A., First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. **Physical Review B**, v. 20, p.392, 1979.
- [142] CHIEU, T. C., DRESSELHAUS, M. S., ENDO, M., Raman studies of benzene-derived graphite fibers. **Physical Review B**, v. 26, p.5867, 1982.
- [143] SHIMADA, T., SUGAI, T., FANTINI, C., SOUZA, M., GRÜNEIS, A., SAITO, R., CANÇADO, L. G., PIMENTA, M. A., JORIO, A., OHNO, Y., MIZATANI, T., SHINOHARA, H.,

- DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Origin of the 2450 cm^{-1} Raman bands in HOPG, single wall and double-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p.1049-1054, 2005.
- [144] TUINSTR, F., KOENIG, J. L., Raman Spectrum of Graphite. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, p.1126, 1970.
- [145] ELMAN, B. S., SHAYEGAN, M., DRESSELHAUS, M. S., MAZUREK, H., DRESSELHAUS, G., Structural characterization of ion-implanted graphite. **Physical Review B**, v. 25, p.4142, 1982.
- [146] FARIA, D. L. A. D., SILVA, S. V., OLIVEIRA, M. T. D., Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **J. Raman Spectrosc.**, v. 28, p.873-878, 1997.
- [147] SATO, K., SAITO, R., OYAMA, Y., JIANG, J., CANÇADO, L. G., PIMENTA, M. A., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. **Chemical Physics Letters**, v. 427, p.117-121, 2006.
- [148] HSU, H.-L., JEHN, J.-M., SUNG, Y., WANG, L.-C., YANG, S.-R., The synthesis, characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes, and application to surface acoustic wave quartz crystal gas sensor **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p.148-155, 2008.
- [149] FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p.14095, 2000.
- [150] MATTIA, D., ROSSI, M. P., KIM, B. M., KORNEVA, G., BAU, H. H., GOGOTSI, Y., Effect of Graphitization on the wettability and electrical conductivity of CVD-Carbon nanotubes and films. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p.9850-9855, 2006.
- [151] SAITO, R., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy for probing chemical/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, p.1130, 2003.
- [152] TAMOR, M. A., VASSELL, W. C., Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, p.3823-3830, 1994.
- [153] HAKOVIRTA, M., NASTASI, M., XIAO-MING, H., Structure and properties of fluorine and boron co-alloyed diamond-like carbon films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p.8713-8724, 2004.
- [154] SUN, Z., LIU, Z., WANG, Y., HAN, B., DU, J., ZHANG, J., Fabrication and characterization of magnetic carbon nanotubes composites. **J. Mater. Chem.**, v. 15, p.4497-4501, 2005.
- [155] DILLON, R. O., WOOLLAM, J. A., KATKANANT, V., Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. **Physical Review B**, v. 29, p.3482, 1984.
- [156] STRONG, K. L., ANDERSON, D. P., LAFDI, K., KUHN, J. N., Purification process for single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 41, p.1477-1488, 2003.

- [157] DO NASCIMENTO, G. M., KOBATA, P. Y. G., TEMPERINI, M. L. A., Structural and Vibrational Characterization of Polyaniline Nanofibers Prepared from Interfacial Polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p.11551-11557, 2008.
- [158] BERNARD, M. C., HUGOT-LE GOFF, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: II. Effects of self-doping in sulfonated polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.728-735, 2006.
- [159] LOUARN, G., LAPKOWSKI, M., QUILLARD, S., PRON, A., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Vibrational Properties of Polyanilines-Isotope Effects. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p.6998-7006, 1996.
- [160] KOSTIC, R., Vibrational spectroscopy of the leucoemeraldine form of polyaniline: theoretical study. **Physical Review B**, v. 45, p.728, 1992.
- [161] BOYER, M. I., QUILLARD, S., COCHET, M., LOUARN, G., LEFRANT, S., RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1981-1987, 1999.
- [162] LAPKOWSKI, M., BERRADA, K., QUILLARD, S., LOUARN, G., LEFRANT, S., PRON, A., Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies. **Macromolecules**, v. 28, p.1233-1238, 1995.
- [163] MAZEIKIENE, R., TOMKUTE, V., KUODIS, Z., NIAURA, G., MALINAUSKAS, A., Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH. **Vibrational Spectroscopy**, v. 44, p.201-208, 2007.
- [164] SMITH, E., DENT, G., **Modern Raman spectroscopy : a practical approach**, J. Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [165] NASCIMENTO, G. M. D., TEMPERINI, M. L. A., KOBATA, P. Y. G., MILLEN, R. P., Raman dispersion in polyaniline base forms. **Synthetic Metals**, v. 157, p.247-251, 2007.
- [166] FURUKAWA, Y., UEDA, F., HYODO, Y., HARADA, I., NAKAJIMA, T., KAWAGOE, T., Vibrational spectra and structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 21, p.1297-1305, 1988.
- [167] BERNARD, M. C., GOFF, A. H.-L., JOIRET, S., ARKOUB, H., SAIDANI, B., Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.1615-1623, 2005.
- [168] SILVA, J. E. P. D., FARIA, D. L. A. D., TORRESI, S. I. C. D., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [169] ŠEDĚNKOVÁ, I., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p.2147-2157, 2008.

- [170] LI, L., QIN, Z.-Y., LIANG, X., FAN, Q.-Q., LU, Y.-Q., WU, W.-H., ZHU, M.-F., Facile Fabrication of Uniform Core-Shell Structured Carbon Nanotube-Polyaniline Nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.5502-5507, 2009.
- [171] SILVA, J. E. P. D., TORRESI, S. I. C. D., TEMPERINI, M. L. A., Redox behavior of crosslinked polyaniline films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p.91-94, 2000.
- [172] GUSTAVO M. DO NASCIMENTO, M. R. L. A. T., Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p.772-778, 2008.
- [173] COLOMBAN, P., FOLCH, S., GRUGER, A., Vibrational Study of Short-Range Order and Structure of Polyaniline Bases and Salts. **Macromolecules**, v. 32, p.3080-3092, 1999.
- [174] RAMASWAMY, S., RAJARAM, R. K., RAMAKRISHNAN, V., Infrared and laser Raman spectra of bis(DL-methioninium) sulfate. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p.840-847, 2005.
- [175] KUHLMANN, U., JANTOLJAK, H., PFÄNDER, N., BERNIER, P., JOURNET, C., THOMSEN, C., Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 294, p.237-240, 1998.
- [176] PING, Z., NAUER, G. E., NEUGEBAUER, H., THEINER, J., NECKEL, A., Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using *in situ* FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 93, p.121-129, 1997.
- [177] CURRAN, S. A., PULICKEL M. AJAYAN, BLAU, W. J., CARROLL, D. L., COLEMAN, J. N., DALTON, A. B., DAVEY, A. P., DRURY, A., MCCARTHY, B., MAIER, S., STREVENS, A., A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 10, p.1091, 1998.
- [178] XIE, H.-Q., MA, Y.-M., GUO, J.-S., Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. **Synthetic Metals**, v. 123, p.47-52, 2001.
- [179] CARDOSO, W. D. S., LONGO, C., DE PAOLI, M.-A., Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, p.345-349, 2005.
- [180] HENLEY, SIMON J., HATTON, ROSS A., CHEN, GUAN Y., GAO, C., ZENG, H., KROTO, HAROLD W., SILVA, S. RAVI P., Enhancement of Polymer Luminescence by Excitation-Energy Transfer from Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Small**, v. 3, p.1927-1933, 2007.
- [181] AGO, H., KUGLER, T., CACIALLI, F., SALANECK, W. R., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., FRIEND, R. H., Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.8116-8121, 1999.

- [182] PRUNEANU, S., VERESS, E., MARIAN, I., ONICIU, L., Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 34, p.2733-2739, 1999.
- [183] RUPPRECHT, L. (ed.) 1999. Conductive polymers and plastics in industrial applications William Andrew Inc.
- [184] CAI, L.-T., YAO, S.-B., ZHOU, S.-M., Surfactant effects on the polyaniline film. **Synthetic Metals**, v. 88, p.209-212, 1997.
- [185] JIA, Q., SHAN, S., JIANG, L., WANG, Y., One-step synthesis of polyaniline nanofibers decorated with silver. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p.26-31,
- [186] WU, T.-M., LIN, Y.-W., Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties. **Polymer**, v. 47, p.3576-3582, 2006.
- [187] WU, T.-M., LIN, Y.-W., LIAO, C.-S., Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites. **Carbon**, v. 43, p.734-740, 2005.
- [188] JEEVANANDA, T., SIDDARAMAIAH, LEE, T. S., LEE, J. H., SAMIR, O. M., SOMASHEKAR, R., Polyaniline-multiwalled carbon nanotube composites: Characterization by WAXS and TGA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p.200-210, 2008.
- [189] LEE, H., YOON, S. W., KIM, E. J., PARK, J., In-Situ Growth of Copper Sulfide Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Application as Novel Solar Cell and Amperometric Glucose Sensor Materials. **Nano Lett.**, v. 7, p.778-784, 2007.
- [190] E. I. MAL'TSEV, LYPENKO, D. A., PERELYGINA, O. M., IVANOV, V. F., GRIBKOVA, O. L., BRUSENTESEVA, M. A., VANNIKOV, A. V., Molecular Nanocrystals in Polyaniline-based Light-Emitting Diode Structures. **Protection of Metals**, v. 44, p.443, 2008.
- [191] KONG, L.-B., ZHANG, J., AN, J.-J., LUO, Y.-C., KANG, L., MWNTs/PANI composite materials prepared by in-situ chemical oxidative polymerization for supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science**, v. 43, p.3664-3669, 2008.
- [192] STEJSKAL, J., SAPURINA, I., Polyaniline: thin films and colloidal dispersions. **Pure Appl. Chem.**, v. 77, p.815-826, 2005.
- [193] SUN, Y., WILSON, S. R., SCHUSTER, D. I., High Dissolution and Strong Light Emission of Carbon Nanotubes in Aromatic Amine Solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p.5348-5349, 2001.
- [194] PEREPICHKA, D. F., WUDL, F., WILSON, S. R., SUN, Y., SCHUSTER, D. I., The dissolution of carbon nanotubes in aniline, revisited. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p.2749-2752, 2004.
- [195] WILSON, E. B., The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. **Physical Review**, v. 45, p.706, 1934.

- [196] YANG, J., DING, Y., ZHANG, J., Uniform rice-like nanostructured polyanilines with highly crystallinity prepared in dodecylbenzene sulfonic acid micelles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p.322-324, 2008.
- [197] TRCHOVA, M., SEDENKOVA, I., TOBOLKOVA, E., STEJSKAL, J., FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p.179-185, 2004.
- [198] SEDENKOVA, I., TRCHOVA, M., BLINOVA, N. V., STEJSKAL, J., In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid. **Thin Solid Films**, v. 515, p.1640-1646, 2006.
- [199] HATCHETT, D. W., JOSOWICZ, M., JANATA, J., Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electrochemical Studies. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p.10992-10998, 1999.

Anexo I - Atribuição dos planos e distâncias encontrados no difratograma dos NTC.

2 θ	Atribuição (hkl)		d (Å)
26.24	C	(002)	3.40
30.22	Fe ₃ O ₄	(220)	2.96
35.52	Fe ₃ O ₄	(311)	2.53
37.74	Fe ₃ C	(112)/(021)	2.38
39.92	Fe ₃ C	(200)	2.26
40.68	Fe ₃ C	(120)	2.22
42.92	Fe ₃ O ₄	(400)	2.11
43.84	Fe ₃ C	(210)	2.07
44.72	α -Fe	(110)	2.03
45.98	Fe ₃ C	(211)	1.97
48.62	Fe ₃ C	(113)	1.87
49.14	Fe ₃ C	(122)	1.85

2 θ	Atribuição (hkl)		d (Å)
51.88	Fe ₃ C	(212)	1.76
53.7	C	(004)	1.71
54.38	Fe ₃ C	(023)	1.69
56	Fe ₃ C	(221)	1.64
57.1	Fe ₃ O ₄	(511)	1.61
58.08	Fe ₃ C	(130)	1.59
61.4	Fe ₃ C	(222)	1.51
62.7	Fe ₃ O ₄	(440)	1.48
65.1	α -Fe	(200)	1.43
70.98	Fe ₃ C	(312)	1.33
77.9	Fe ₃ C	(410)	1.23
78.72	Fe ₃ C	(313)	1.22

Anexo II – Tabela de atribuição de bandas para espectroscopias Raman e Infravermelho

(i) Bandas encontradas nos espectros Raman na região 1000 – 2000 cm^{-1} com atribuição tentativa. Os termos em parênteses na atribuição das bandas se referem à notação de Wilson para modos vibracionais de espécies aromáticas.^[195]

Freq. (cm^{-1}) (514.3 nm)	Lit. (cm^{-1}) (514.3 nm)	Freq. (cm^{-1}) (632.8 nm)	Lit. (cm^{-1}) (632.8 nm)	Atribuição
1166	1165 ^[21]	1165	1166 ^[168]	Def. C-H em anéis com estruturas bipolarônicas ^[21, 168] (9a')
1192	1189 ^[21]	1172	1170 ^[168]	Def. C-H em anéis com estruturas polarônicas ^{2, [168]} (9a)
1222	1225 ^[21]	1220	1221 ^[168]	Estiramento C-N (N amina) nas bases ^[27, 166]
1252	1255 ^[21]	1252	1250 ^[41]	Estiramento C-N (unidades polarônicas) ^[27, 41, 166]
1319	1310 ^[167]	1320	1317 ^[168]	Estiramento C-N ⁺ (pôlarons localizados) ^[167]
1340	1340 ^[167]	1340	1338 ^[168]	Estiramento C-N ⁺ (pôlarons isolados deslocalizados) ^[167]
1380	1370 ^[167]	1385	1386 ^[168]	Modos de aminas terciárias em porções reticuladas ^[168, 171]
		1467	1466 ¹⁵⁸	Estiramento C=N em anéis quinóides ¹⁵⁸
1485	1487 ^[21]	1485	1486 ^[168]	Estiramento C=N em anéis quinóides diimina ^{2, [168]}
1516	1515 ^[21]	1518	1514 ^[41]	Estiramento C=N em anéis quinóides (sal esmeraldina) ^{2, [168]} ou def. N-H (632.8 nm) ^[41]
1557(o)	1566 ^[158]	1560 (o)	1559 ¹⁵⁸	Estiramento C-C em anéis quinóides ^[21, 158]
1586	1587 ^[158]	1588	1583 ^[168]	Estiramento C=C em anéis quinóides ^[21, 158, 163] (8a')
1620	1622 ^[158]	1620	1622 ¹⁵⁸	Estiramento C-C em anéis benzenóides ^[21, 158, 163] (8a')

Def. – deformação; (o) ombro

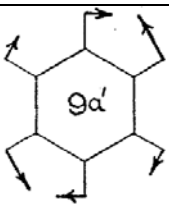
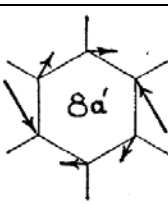
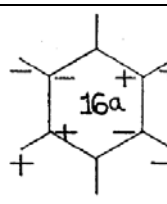
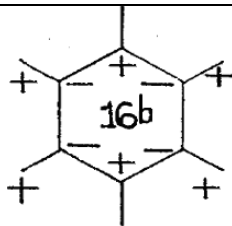
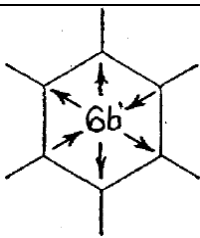
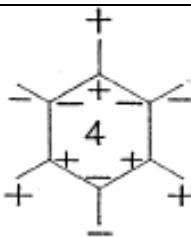
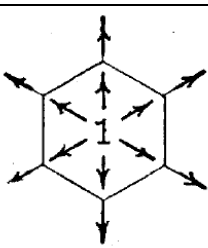
(ii) Bandas dos espectros Raman encontradas na região de baixa frequência ($\lambda = 632.8$ nm)

Frequência (cm ⁻¹) ($\lambda = 632.8$ nm)	Lit. (cm ⁻¹) (632.8 nm)	Atribuição
204	200	Def. C _{anel} -N-C _{anel} e modos reticulares ^[173]
297	296	Def. C _{anel} -N-C _{anel} e modos reticulares ^[173]
400-435	413	Def. C-C (16a) ^[173]
520-527	516	Def. C-C (16b) ^[173]
575	574	Modos de aminas terciárias em porções reticuladas ^[168, 171]
588	588	Def. anel ^[173] ou def. no-plano de grupos amina ^[27]
640	640	Def. anel benzenóide (6b) ^[27]
656	656	Def. assimétrica HSO ₄ ⁻ ^[174] 158
711	710	Def. anel fora do plano (4) ^[27]
812	811	Def. C-H anel quinóide fora do plano ^[27]
835	829	Def. Anel quinóide no plano ^[27]
878	874	Def. Anel benzenóide no plano (1) ^[27]

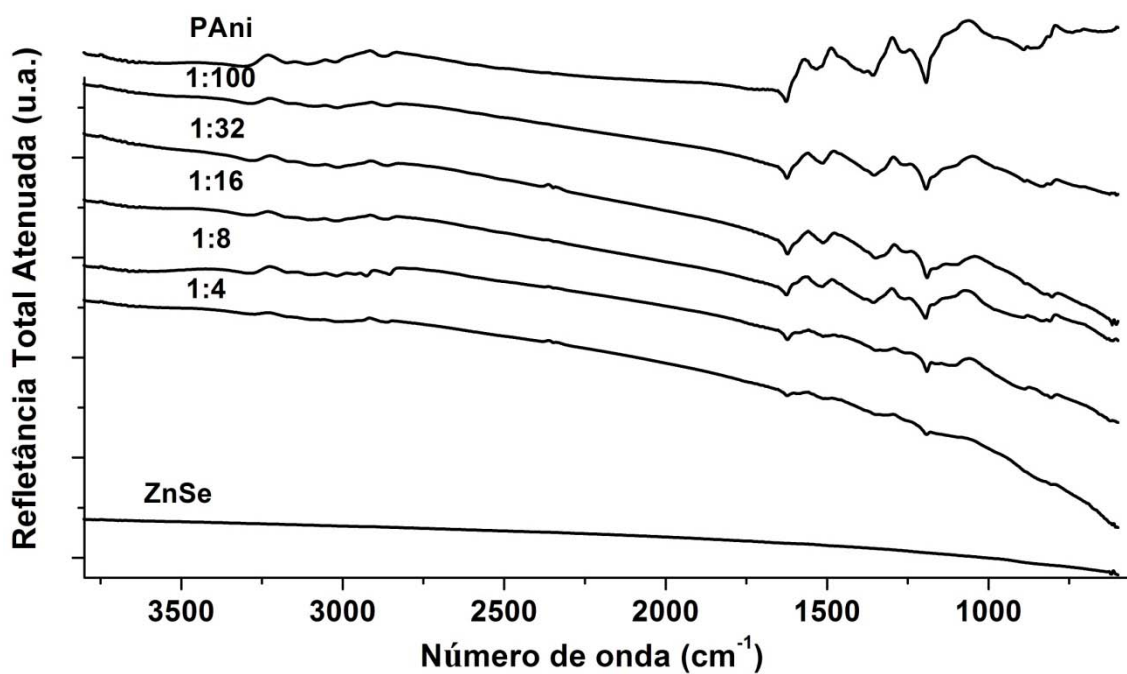
(iii) Bandas dos espectros no infravermelho

Frequência (cm ⁻¹)	Lit. (cm ⁻¹)	Atribuição
464	467	Vibração S-O do grupo sulfato ^[131]
510	510	Vibração S-O do grupo sulfato ^[196]
586	582	Vibração S-O do grupo sulfato ^[131]
618	617	Vibração S-O do grupo sulfato ^[131]
706	701	Vibração S-O do grupo sulfato ^[197]
802	804	Def. fora-do-plano em anéis 1,4 substituídos ^[176]
826(o)	816	Def. fora-do-plano C-H ¹⁵⁸
882	881	Def. fora-do-plano C-H ¹⁵⁸
1106-1130	1147	Est. -NH ⁺ = (indica cargas positivas na cadeia) ^[176]
1240	1232	Est. C-N ^{*+} ^[197]
1300	1308	Est. C-N induzida por deslocalização de pôlarons (para PAni.HSO ₄) ^[197]
1476	1482	Def. devido a estiramentos em anéis benzenóides (para PAni.HSO ₄) ^[197-198]
1566	1568	Def. devido a estiramentos em anéis quinóides (para PAni.HSO ₄) ^[197-198]
1605	1608	Est. -C=C- em pôlarons. Modo ativo devido quebra de simetria (mudança na conformação)
2842	2848	Est. C-H em anéis aromáticos ^[199]
2920	2928	Est. C-H em anéis aromáticos ^[198-199]
2993(o)	2996	Est. C-H em anéis aromáticos ^[198-199]
3056	3065	Est. C-H em anéis aromáticos ^[198-199]
3145	3150	Grupo terminal =NH ou ligações de hidrogênio ^[198-199]
3231	3255	Grupo terminal =NH ou ligações de hidrogênio ^[198-199]

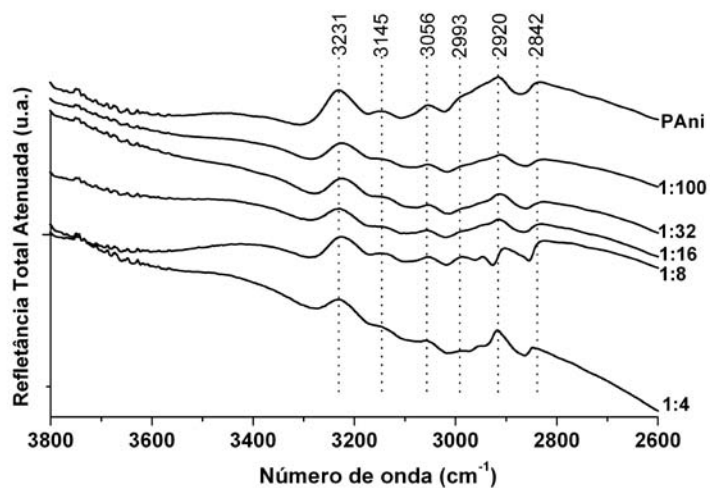
Modos:

(9a')	(8a')	(16a)	(16b)	(6b)
				
(4)	(1)			
				

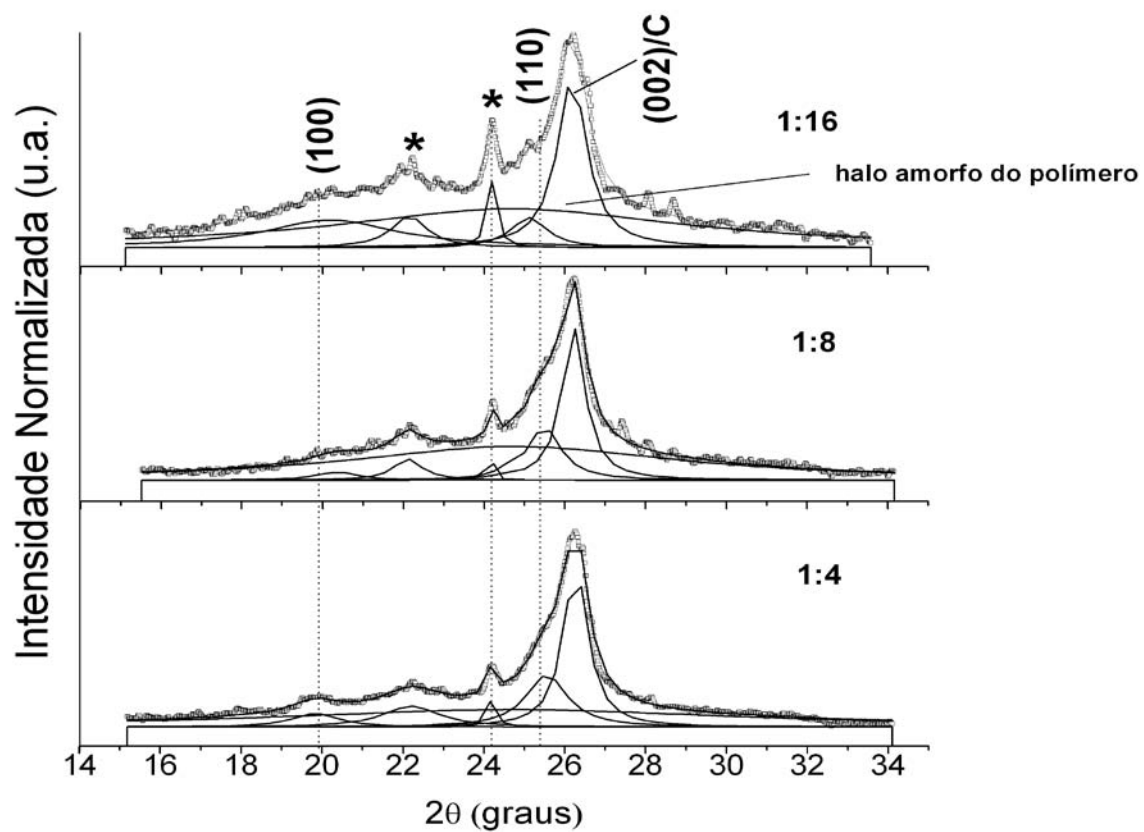
Anexo III – Espectros de FTIR-ATR



Os espectros na região de 3800-2600 cm^{-1} são aqui apresentados visto que as bandas nesta região são atribuídas na tabela do Anexo II



Anexo IV – Deconvolução dos difratogramas dos nanocompósitos 1:16, 1:8 e 1:4



Anexo V – Atividades desenvolvidas no mestrado

Participação em Congressos

- Salvatierra, R.V ; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G. . Nanocompósitos de nanotubos de carbono e polianilina obtidos por polimerização interfacial. In: 32a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. Anais da 32a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. v. 1. p. QM-10-QM-10.
- Salvatierra, R.V ; Oliveira, M. M. ; Zarbin, A. J. G. . Multiwalled carbon nanotubes/polyaniline composite films prepared in situ by interfacial polymerization. In: NT-09 - 10th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2009, Beijing. Anais do NT-09 - 10th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 2009. v. 1. p. 286-286.
- Salvatierra, R.V ; Oliveira, M. M. ; Zarbin, A. J. G. . Polyaniline/multi-walled carbon nanotubes films prepared by two-phase polymerization: synthesis and characterization. In: 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro. Anais do 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009.

Artigos

- Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G.; *One-Spot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films*. Em submissão, 2010.
- Castro, Eryza G. ; Salvatierra, Rodrigo V. ; Schreiner, Wido H. ; Oliveira, Marcela M. ; Zarbin, Aldo J. G. . *Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties*. Chemistry of Materials, v. 22, p. 360-370, 2010
- Castro, E. G. ; Oliveira, M. M. ; Salvatierra, R.V ; Zarbin, A. J. G. . *XANES and EXAFS study of dodecanethiol-stabilized platinum nanoparticles prepared by two-phase route*. Activity report-LNLS, 2008.